

OBERFLÄCHENSTRUKTUREN DER PLATIN(100) - FLÄCHE

von
Gerd G. Waldecker
aus
Erlangen

1976 № 3 52



Digitized by the Internet Archive
in 2026

OBERFLÄCHENSTRUKTUREN DER PLATIN (100) - FLÄCHE

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Gerd G. Waldecker

aus

Erlangen



Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 7. 1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter: Prof. Dr. K. Müller

Zweitberichterstatter: Wiss. Rat Dr. H. Wilsch

ZUSAMMENFASSUNG

Ordnungszustände der Pt(100)-Fläche werden durch Beugungsbilder langsamer Elektronen, durch Reflexintensitäten und durch Augerspektren charakterisiert. Neben der bekannten, hexagonal umgeordneten Oberflächenphase (H) wird auch eine quadratisch geordnete Phase Q der reinen Pt(100)-Oberfläche beobachtet, wie man sie aus der Volumengeometrie immer erwarten sollte. Struktur Q ist die Hochtemperaturphase, dieser Zustand kann durch Abschrecken eingefroren werden. Beide geordneten Phasen können je nach Temperaturbehandlung in ganz verschiedenen Mischungsverhältnissen nebeneinander in Domänen vorliegen. Diese Vorstellungen werden gestützt durch Vergleich der Intensitätsspektren mit einer Näherung der Mc Rae'schen Mehrfachbeugungstheorie. Unterhalb 1100 K nehmen die quadratisch geordneten Bereiche allmählich ab zugunsten der hier energetisch favorisierten hexagonal geordneten Domänen, bei Zimmertemperatur liegt Phase H absolut gesehen ≈ 0.1 eV tiefer als Q. Eine Untersuchung der Umwandlungskinetik legt nahe, daß der Übergang zwischen den geordneten Phasen Q und H ein aktivierter Prozeß ist, mit einer Schwellenergie von ≈ 1 eV bei Zimmertemperatur, dieser Wert stimmt mit der von anderen Autoren gemessenen Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion an Platin überein. Das Temperaturverhalten der Ordnungszustände der reinen Oberfläche kann durch die Brewerregeln beschrieben werden, ebenso wie die bei der geordneten Adsorption von Cäsium beobachtete Rückordnung der Pt-Unterlage von H nach Q. Das Auftreten von Ordnungszuständen der reinen (100)-Oberfläche mit verschiedener Symmetrie, die sich energetisch nur um wenige kT unterscheiden, könnte ein Grund für die besondere katalytische Effizienz von Platin sein.

INHALT

- 1 Einleitung
 - 1.1 Problemstellung
 - 1.2 Ziel der Arbeit
- 2 Geräte und Meßverfahren
 - 2.1 Meßkammer
 - 2.2 Intensitätsmessung
 - 2.21 Bekannte Verfahren
 - 2.22 Neuer Faradaybecher
 - 2.23 Einzelheiten zur Messung
- 3 Experimente - saubere Oberfläche
 - 3.1 Präparation
 - 3.2 Ordnungszustände
 - 3.21 Struktur H
 - 3.211 Eigenschaften
 - 3.212 Intensitätskurven
 - 3.2121 Auswahl
 - 3.2122 Anmerkungen zur Theorie
 - 3.2123 Diskussion
 - 3.22 Struktur Q
 - 3.221 Eigenschaften
 - 3.222 Intensitätskurven
 - 3.23 Struktur M
 - 3.231 Eigenschaften
 - 3.232 Intensitätskurven
 - 3.24 Ungeordnete Struktur
 - 3.3 Temperaturverhalten von Reflexen
- 4 Deutung der Ergebnisse
 - 4.1 Modell
 - 4.2 Rechnerische Überlegungen
 - 4.3 Kristallstruktur von Platin
 - 4.4 Gründe für die Phasenumwandlung
 - 4.5 Theoretische Prognosen

- 5 Fremdstoffbelegungen
- 5.1 Cäsium-Adsorption
 - 5.11 Struktur H
 - 5.12 Struktur Q und M
 - 5.13 Intensitätsspektren
- 5.2 Sauerstoff-Adsorption
 - 5.21 Struktur H
 - 5.22 Struktur Q
 - 5.23 Struktur M
- 5.3 Coadsorption
- 5.4 Deutung im Brewermodell

- 6 Anmerkungen zur Literatur

- 7 Platin als Katalysator

- 8 Schlußbemerkung

- 9 Anhang

- 10 Literaturverzeichnis

- 11 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildungen

1 EINLEITUNG

1.1 Problemstellung

Die Beugung langsamer Elektronen hat u. a. gezeigt, daß sich saubere Kristalloberflächen bezüglich ihres Ordnungszustandes in 2 Gruppen einteilen lassen. In der einen stimmt die Oberflächenstruktur mit der Struktur der Volumenlagen überein, in der anderen haben sich eine oder mehrere Oberflächenebenen zu einer neuen Struktur umgeordnet (z. B. Iridium, Platin, Gold).

In der vorliegenden Arbeit wurde die Pt(100)-Fläche näher betrachtet. Einmal - weil sich bei dieser Oberfläche die Umordnung durch Adsorption geeigneter Fremdstoffe wieder rückgängig machen läßt /1/ /2/. Zum anderen wurde Platin ausgewählt, weil dessen katalytische Eigenschaften möglicherweise mit der Oberflächenumwandlung zusammenhängen.

1.2 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Umstände, unter denen die Pt(100)-Fläche Umordnung zeigt. Dabei sollte diese Oberfläche in jedem Zustand möglichst umfassend charakterisiert sein. Dies erforderte sowohl eine genaue Beschreibung der Art und des Grades der Ordnung als auch eine chemische Analyse der Oberfläche. Dabei durften die verwendeten Meßmethoden die Oberfläche in ihrer Ordnung und Zusammensetzung nicht verändern.

Die Untersuchung des chemischen Aufbaus der Oberfläche erfolgte mit Augerelektronenspektroskopie (AES). Dabei verwendet man als Sonde niederenergetische Elektronen ($E < 2000$ eV) und untersucht das Spektrum der inelastisch zurückgestreuten Elektronen auf charakteristische Peaks, die von Augerübergängen herrühren. Aus energetischer Lage, Zahl

und Größenverhältnissen der Peaks läßt sich die Zusammensetzung der Oberfläche qualitativ und unter Umständen quantitativ angeben /3/.

Außer der Zusammensetzung der Oberfläche interessierte wesentlich ihr Ordnungszustand. Die Größe der zweidimensionalen Einheitszelle an der Oberfläche, der sog. Einheitsmasche, folgt aus dem Beugungsbild, das elastisch zurückgestreute Elektronen auf einem Leuchtschirm entwerfen. Diese Information ist allerdings unzureichend. Das Auftreten eines LEED (Low Energy Electron Diffraction)-Bildes bestimmter Geometrie ist nur ein Beweis dafür, daß mindestens $1/10$ aller Oberflächenatome in jenem Ordnungszustand vorliegen /4/. Die Vollkommenheit der Ordnung ist nur ungefähr (aus Reflexunschärfe und Untergrund) vorhersagbar. Ähnlich unempfindlich reagiert das LEED-Bild oft auf Fremdstoffadsorption: Man registriert sie nicht selten nur bei hohen Bedeckungsdichten oder gar nicht, weil ungeordnete Adsorption vorliegt. Wir benötigten daher für die Beschreibung von Ordnungszuständen und Umordnungsvorgängen zusätzliche Informationen.

Zur weiteren Charakterisierung des Zustandes der Oberfläche bot sich die Auswertung der Intensitäten der Beugungsreflexe an. Bei Änderung des Oberflächenzustandes werden meist $I(E)$ -Spektren gemessen, d. h. man mißt die Intensität I eines bestimmten Reflexes als Funktion der Primärenergie E bei festem Einfallswinkel. Die so gemessenen Spektren sollten die Beobachtung von Phasenumwandlungen ebenso gestatten, wie die Beschreibung von Adsorptionszuständen. Die Intensitäten sind aber nicht nur empfindliche Indikatoren für Änderungen an der Oberfläche, sie enthalten noch genauere Information: Verschiedene Anordnungen der Atome können z. B. durchaus dasselbe LEED-Bild ergeben, erst der Vergleich der Reflexintensitäten erlaubt den Test von Oberflächenmodellen.

Mit einer exakten Streutheorie, die also die Vielfachstreuung des einfallenden Elektronenstrahles richtig beschreibt, wäre sogar die Verteilung der Streuer in der Einheitsmasche aus dem Experiment berechenbar.

Ziel war die möglichst vollständige Charakterisierung jedes untersuchten Zustandes der Platin(100)-Fläche. In unserem Falle hieß das, man sollte die Registrierung von LEED-Bildern, Intensitäts- und Augerspektren praktisch gleichzeitig vornehmen. Der möglichst simultane Einsatz aller 3 genannten Meßverfahren erhöht so die Sicherheit der physikalischen Interpretation. ✓

Bekannte Intensitätsmeßverfahren waren aber entweder zu langsam, um Zustandsänderungen der Oberfläche folgen zu können oder sie waren zu aufwendig, um routinemäßig verwendet zu werden. Erste Aufgabe war somit die Entwicklung eines einfachen und schnellen Systems zur Messung von LEED-Intensitäten, um damit die Kinetik von Oberflächenvorgängen - hier am Beispiel der Pt-Umordnung - verfolgen zu können.

2 GERÄTE UND MESSVERFAHREN

2.1 Meßkammer

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden in einer Metall-Ultrahochvakuum (UHV)-Anlage der Firma Vacuum Generators (VG) mit 3 Gitter LEED-Optik durchgeführt. In 3 Minuten konnte von LEED auf AES umgerüstet werden. Als Primärelektronenquelle für Augerspektren diente die LEED-Kanone LEG 2 (VG), sie lieferte einen Strom von $\approx 1 \mu\text{A}$.

Eine 220 l sec^{-1} Ionengetterpumpe hielt beim Experimentieren einen Arbeitsdruck im niederen 10^{-10} Torr Bereich aufrecht. Eine Titanverdampferpumpe erlaubte nach Adsorptionsexperimenten schnelle Druckverbesserung. Zur Restgasanalyse diente ein Quadrupolmassenspektrometer (EAI, 150 A). Dieses wurde - ebenso wie eine Bayard-Alpert-Röhre - auch zur Gesamtdruckmessung verwendet.

Über ein getrennt evakuier- und ausheizbares Gaseinlaßsystem konnte Sauerstoff ("reinst", $\text{O}_2 \geq 99.9 \text{ Vol } \%$, Fa. Messer Griesheim) eingelassen werden. Die Cäsiumaufdampftechnik und der dazugehörige Atomstrahlöfen wurden schon beschrieben /5/. Es wurden handelsübliche Cs-Ampullen (0.5 g , 99.98% Cs, Fa. Merck) verwendet, die im UHV geöffnet wurden.

Der Kristallmanipulator (UMD 2, VG) ermöglichte axiale Drehung des Kristalls um 360° , sowie eine azimutale Drehung um 180° , daneben Höhen- und Seitenverstellung.

Der mit einer Funkenerosionssäge geschnittene Einkristall wurde mechanisch poliert, zuletzt mit Schleifpaste ($0,5 \mu\text{m}$ Korngröße). Er war ellipsenförmig (Länge 7 mm , Höhe 6 mm , Dicke $0,2 \text{ mm}$) und wurde an den Enden zwischen W-Blechen eingeklemmt.

Zur Temperaturmessung diente ein W-W 3 % Re-Thermoelement (0,1 mm Drahtstärke), das von hinten federnd auf den Kristall gepreßt war. Dessen Messungen wurden in Bereichen hoher Temperatur mit einem Pyrometer verglichen. Durch direkte Heizung mit maximal 40 A erzielte man eine durchschnittliche Aufheizrate von 250 K/sec, 30 sec nach einem kurzen Flash auf 1450 K wurden wieder 310 K erreicht.

2.2 Intensitätsmessung

2.21 Bekannte Verfahren

Die Intensität von LEED-Reflexen kann man im Prinzip auf 2 Arten messen: direkt als Elektronenstrom oder indirekt über die Helligkeit des erzeugten Punktes auf dem Leuchtschirm. Die indirekten Verfahren haben den Vorteil, daß der eigentliche Meßvorgang außerhalb der UHV-Kammer stattfindet.

Meßgeräte der indirekten Methode sind beispielsweise das Spotfotometer, das Densitometer zur Auswertung von Fotografien und die Fernsehkamera. Bei letzterem Verfahren wertet man entweder das elektronische Videosignal selbst aus, oder man tastet das aufgezeichnete Fernsehbild mit einer Fotozelle ab. Die kleinste nachweisbare Intensität liegt zur Zeit bei $2_{10} - 11$ A Strom im Reflex, was $\approx 1.6_{10} - 10 \text{ A/cm}^2$ entspricht und der Ansprechschwelle des menschlichen Auges bei üblichen Leuchtschirmen gleichkommt /6/. Messungen der absoluten Reflexintensität I/I_0 sind im Prinzip möglich; dabei werden sowohl systematische Strahlstromänderungen mit der Energie als auch zeitliche Schwankungen des Primärstrahles (I_0) ausgeglichen.

Nachteilig bei den indirekten Verfahren ist aber die Tatsache, daß die Information über einen Zwischenträger, den Leuchtschirm, gemessen wird. Dessen Responsefunktion kann sich räumlich (Inhomogenitäten) und auch zeitlich (z. B. bei einem Adsorptionsexperiment oder durch Altern) ändern.

Diese genannten Nachteile vermeiden die direkten Verfahren, sie messen wirklich den Strom des gebeugten Elektronenstrahles mit einem Faradaybecher vor dem Leuchtschirm.

(Der hier mögliche Einsatz eines Channeltrons wird im folgenden nicht diskutiert.) Man kann I/I_0 messen, es wird kein möglicherweise verfälschender Zwischeninformationsträger verwendet, und die Ansprechschwelle liegt mit $1_{10} - 14$ A Strom im Reflex, entsprechend $\approx 8_{10} - 14$ A/cm², weit geringer. Die bisherigen Konstruktionen /7/ /8/ bedingen allerdings erheblichen mechanischen Aufwand, da die Empfänger im UHV präzise geführt werden müssen, um dem, mit der Energie wandernden Beugungsreflex folgen zu können.

2.22 Neuer Faradaybecher

Um die genannten Schwierigkeiten zu umgehen, wurde ein einfaches, direktes Meßverfahren entwickelt. Ihm liegt folgendes Prinzip zugrunde: (Abb. 1) Bei Energieerhöhung bewegen sich die Reflexe strahlenförmig auf den (00)-Reflex zu (senkrechter Einfall). Ein geradliniger Schlitz im Leuchtschirm mit einem dahinter, auf der ganzen Länge starr angebrachten Faradaybecher stellen dann ein Meßsystem für Reflexintensitäten dar. Voraussetzung ist allerdings ein Kristallmanipulator, der azimutale Drehungen erlaubt /9/.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist die große Empfängerfläche, die viel Untergrund und leicht mehrere Reflexe einfängt. Man kann nur "einfache" d. h. reflexarme Beugungsbilder untersuchen. Wesentlich ist eine sehr gute Abschirmung äußerer Magnetfelder (z. B. Ionengetterpumpe), denn nur im feldfreien Raum laufen die Reflexe auch bei niederen Energien exakt auf geradlinigen (bei senkrechter Inzidenz radialen) Bahnen.

Der Vorzug dieses Meßprinzips liegt in seiner Schnelligkeit, in der es sämtliche bekannten Verfahren übertrifft. Nur elektrische Größen, Kapazitäten, Schaltzeiten etc. begrenzen die Geschwindigkeit. (Beim Vergleich mit anderen direkten Verfahren ist zusätzlich die gute Beobachtbarkeit des

Beugungsbildes während einer - entsprechend langsamen - Messung zu erwähnen.)

Die Meßzeiten der indirekten Verfahren betragen pro Meßpunkt zwischen 30 sec (Spotfotometer) und 0.5 sec (Schnellfotografie /10/, Fernsehverfahren /6/). Nur für das Fernsehverfahren liegen dazu genauere Angaben vor: Das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) beträgt hier ≈ 100 in den primären Braggpeaks; ein Energieintervall von 300 eV läßt sich unter diesen Bedingungen bei 1/4 Volt Schrittweite in 10 min durchmessen. Das hier entwickelte Verfahren benötigt dafür nach unseren Untersuchungen bei mindestens gleich gutem S/N-Verhältnis nur Sekunden, ist also 2 Zehnerpotenzen schneller.

Damit ist es erstmals möglich, rasch verlaufende Vorgänge mit Relaxationszeiten von ≈ 0.5 sec zu untersuchen.

2.23 Einzelheiten zur Messung

Hinter einem 5 mm breiten Schlitz im Leuchtschirm befindet sich der längliche Faradaybecher (Abb. 2). Der eigentliche Auffänger ist ein Edelstahlblech (1). Um den Sekundärelektronenkoeffizienten δ klein zu halten, ist es beruht.

Eine ausführliche Diskussion der möglichen Fehlerquellen dieser Meßanordnung findet sich bei Barner /9 a/. Hier sei er nur wenige Tatsachen kurz referiert: Bei konstantem Auffängerpotential ändert sich δ bei Energieänderung merklich. Den daraus resultierenden Meßfehler vermeidet man, wenn die Differenz zwischen Auffänger- und Kathodenpotential konstant z. B. Null bleibt. Die Elektronen treffen den Auffänger dann immer mit der gleichen Energie.

Ein Netz (4) hält praktisch alle entstehenden Sekundärelektronen zurück, wenn es mindestens 12 V negativ gegen Auffängerpotential geschaltet wird. Durch Streuung an diesem Netz entstehen ebenfalls Sekundärelektronen, nach unseren Erfahrungen ist ihre Anzahl jedoch vernachlässigbar klein.

Bei Messung einer $I(E)$ -Kurve muß, wie bereits erwähnt, das Auffängerpotential geändert werden, was bei einem einfach abgeschirmten Auffänger zu weiteren Problemen führt: Die auftretenden Verschiebungsströme kommen in die Größenordnung des Signals, zudem ist mit gleich großen Isolationsströmen zu rechnen. Beide Störungen vermeidet eine zusätzliche innere Abschirmung (2), die auf dem Potential der Meßleitung liegt (Guardabschirmung). Die äußere Abschirmung (3) ist geerdet.

Der geschilderte Aufbau erlaubt mit einem Elektrometerverstärker (Keithley 602), die Messung der einfallenden Elektronen als Gleichstrom. Das verwendete Immersionssystem muß dabei sorgfältig abgeschirmt werden, um das seitliche Entweichen von vagabundierenden, störenden Elektronen zu verhindern.

Es war auch möglich, die Elektronen als Wechselstrom mit Lock-in-Technik zu messen. (Auf diese Weise wurden sämtliche in der vorliegenden Arbeit diskutierten Spektren registriert, hierfür genügte nach unseren Erfahrungen ein einfach abgeschirmtes Meßsystem.) Der gebeugte Elektronenstrahl wurde periodisch unterbrochen, was am besten durch choppen des mittleren Filtergitters erreicht wurde. Erst bei Frequenzen unterhalb von 800 sec^{-1} war die kapazitive Kopplung zwischen Unterbrechergitter und Auffänger so klein, daß ungestört gemessen werden konnte. Typischerweise wurde mit 170 sec^{-1} gechoppt. Bei Modulationsamplituden $> 3 \text{ V ptp}$ blieb das gemessene Signal konstant, verwendet wurden 4 V ptp . Nachweisgerät war ein PAR HR 8 Lock-in-Verstärker. Das kleinste meßbare Signal betrug 100 nV , was bei einem Eingangswiderstand von $10^7 \Omega$ einem Strom von 10^{-14} A im Reflex bzw. $8 \cdot 10^{-14} \text{ A cm}^{-2}$ entspricht. Typische Signalgrößen waren $50 \mu\text{V}$, was einem Strom von $5 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ im Reflex entspricht.

Die verwendeten Meßverfahren wurden mit dem Ziel ausgewählt, eine Oberfläche möglichst vollständig zu charakterisieren. Die Methode der Beugung langsamer Elektronen gestattet eine Klassifizierung nach Ordnungszuständen. Modelle der Oberfläche können durch Auswertung der Reflexintensitäten getestet werden. Das vorgestellte Intensitätsmeßsystem ist dabei in der Absicht entwickelt worden, daß es auch rasche Änderungen des Oberflächenzustandes, z. B. Umwandlung einzelner Ordnungsphasen, registrieren kann. Die physikalische Interpretation wird durch eine chemische (Auger-)Analyse der Oberfläche abgerundet.

3 EXPERIMENTE - SAUBERE OBERFLÄCHE

Im folgenden sollen die Ergebnisse für die saubere Oberfläche vorgestellt werden. Gemessene Intensitätskurven werden dabei sofort qualitativ diskutiert. Einige Untersuchungen, die das Temperaturverhalten von Reflexen betreffen, sind erst in 3.3 wiedergegeben.

3.1 Präparation

Der polierte Einkristall wurde vor dem Einbau 1 Minute in Königswasser gekocht, dann in destilliertem Wasser und Äthanol gespült.

Das erste beobachtete Beugungsbild zeigte die für die (100)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten (fcc) Kristalls erwartete quadratische Struktur, wir nennen sie (1 x 1). Das Augerspektrum (Abb. 3 a) wies als Verunreinigung C und S nach. Ringstrukturen, wie sie stark graphitierte Pt(100)-Flächen mit LEED zeigen /11/, wurden zu keiner Zeit beobachtet.

Um die Verunreinigungen zu entfernen, wurde der Kristall jeweils 10 min in $1_{10} - 6$ Torr O_2 bei 1300 K geglüht, dann der Sauerstoff abgepumpt und auf 1450 K "geflasht". Nach etwa 20 solcher Zyklen fand die AES nur noch Pt-Übergänge (Bild 3 b), deren Lage und Größenverhältnisse mit Literaturdaten übereinstimmten.

Zur Erhöhung der Sicherheit der physikalischen Interpretation wurde die Empfindlichkeit der Augeranalyse noch gesteigert. Bis zu 20 mal wurde die Analyse wiederholt und die einzelnen Spektren jeweils gespeichert (Vielkanalanalysator Nicolet 1080). Die Meßzeit betrug zwischen 10 und 100 sec pro Einzelspektrum, wobei davon ausgegangen wurde, daß sich in der Gesamtmeßzeit (200 - 2000 sec) die chemische Zusammensetzung der Oberfläche nicht änderte. Das S/N Verhältnis

verbesserte sich dabei um den Faktor $\sqrt{20}$. Die Summe der 20 Meßkurven wurde dann von Lang /12/ weiter bearbeitet, der Untergrund wurde elektronisch abgezogen und die resultierende Kurve danach mit einer Spektrometerfunktion entfaltet. Bemerkenswertes Ergebnis war die Auflösung der 3 zwischen 150 und 175 eV theoretisch erwarteten Peaks, in den gemessenen Spektren war nur ein Doppelpeak erschienen (Abb. 4). Außer Pt waren aber keine anderen Elemente nachzuweisen.

Diese verbesserte Analysenmethode wurde später (siehe 5.1) geeicht, dabei zeigte sich, daß die Nachweisgrenze mindestens 5 ‰ beträgt, d. h. Fremdstoffe, die in größeren Konzentrationen vorkommen, werden angezeigt.

Ein weiteres Indiz für die Reinheit der so präparierten Pt-Oberfläche war, daß mit der verbesserten Methode auch nach dreistündigem Glühen bei 1350 K im UHV keine Fremdstoffe nachgewiesen werden konnten.

3.2 Ordnungszustände

3.21 Struktur H

3.211 Eigenschaften

Wenn man den Kristall nach einem Flash* langsam abkühlte (in $\approx$ 25 Minuten auf 310 K), so entstand das bekannte (5 x 25) Beugungsbild (Abb. 5 a b und /1/ /2/ /13/). Man kann zeigen, daß dieses Bild einer hexagonalen Umordnung der ersten Atomlage entspricht /14/, weshalb dieser Ordnungszustand im folgenden als Struktur H bezeichnet wird. Abb. 5 c gibt ein Modell dieser Oberfläche wieder.

Gegen Erwärmen war Struktur H bis 1100 K stabil, d. h. ausgehend von Struktur H war unabhängig von Aufheizrate und Heizdauer nach dem Abkühlen, egal wie schnell dies geschah, immer Struktur H zu sehen - wenn nur bei dieser Wärmebehandlung 1100 K nicht überschritten wurden. Was bei stär-

* Flash meint, wenn nicht genauer spezifiziert, immer T = 1450 K

kerem Heizen ($T > 1100 \text{ K}$) passierte, ist in den folgenden Kapiteln 3.22 - 3.24 beschrieben.

Bei Zimmertemperatur ging das Beugungsbild nach Tagen allmählich in eine unscharfe (1×1) Struktur über, was vermutlich durch Adsorption von CO aus dem Restgas geschieht /1/.

3.212 Intensitätskurven

3.2121 Auswahl

Bei Energieänderung erfährt das Beugungsbild eine zentrische Streckung (Zentrum: (00)-Reflex), der großflächige Faradaybecher hinter dem Schlitz fängt dabei leicht mehrere Reflexe ein. Wie ein Vergleich mit den Fotos in Abb. 5 zeigt, ist die ungestörte Messung eines $I(E)$ -Spektrums nach Fixierung der Kristallposition nur jeweils für den (00)-Reflex bzw. für den (11)-Reflex möglich. Ein Vergleich verschiedener Oberflächenzustände sollte an Reflexen erfolgen, die allen Ordnungszuständen dieser Oberfläche gemeinsam sind. Wie sich im folgenden erweisen wird, sind dazu gerade mindestens diese beiden Reflexe nötig.

Wegen eines mangelhaft abgeschirmten Restmagnetfeldes konnte der Bereich $E < 100 \text{ eV}$ nur in vielen kleinen Schritten durchgemessen werden, deshalb werden in der vorliegenden Untersuchung meist Spektren für $E > 100 \text{ eV}$ vorgestellt.

Die Abbildungen 6 bzw. 7 vergleichen Zustände der Platin(100)-Oberfläche am Beispiel des (00)- bzw. (11)-Reflexes. Das S/N-Verhältnis ist bei allen vorgestellten Kurven > 100 , was im gewählten Darstellungsmaßstab zu "glatten", rauscharmen Spektren führt. Ein konstanter Untergrund von $\approx 30 \%$ ist zur Erhöhung der Klarheit stets abgezogen worden. Auffällig ist das Ansteigen des Untergrundes mit wachsender Energie, dieses Ergebnis zeigen auch andere Messungen /15/.

3.2122 Anmerkungen zur Theorie

Die quantitative Berechnung von LEED-Spektren gelingt nur mit einer komplizierten dynamischen Vielfachstreuungstheorie. Alle heute bekannten Lösungswege bedingen den Einsatz einer Großrechenanlage, numerische Ergebnisse liegen für Platin zur Zeit nur für die (111)-Fläche vor /10/. Entsprechende Rechnungen für die (100)-Fläche sind in Vorbereitung /16/.

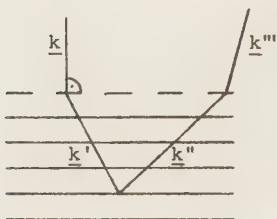
Ein wesentlich einfacheres, zudem anschauliches Rechenverfahren geht auf Mc Rae zurück /17/. Der Kristall wird dabei aus einzelnen Lagen zusammengesetzt betrachtet, das Streuverhalten einer Einzellage wird als bekannt vorausgesetzt. Mc Rae entwickelt die dynamische Theorie nach Mehrfachbeugungsordnungen, unterscheidet also gebeugte Strahlen, die nach einmaliger, zweimaliger usw. Wechselwirkung des Strahlungsfeldes mit dem Kristall entstehen. Das Auftreten eines relativen Maximums im $I(E)$ -Spektrum ist in diesem Rechenschema anschaulich erklärbar, durch Zuordnung dieses Peaks zu einem entsprechenden Mehrfachbeugungsprozeß.

Eine Näherung dieser Entwicklung bis zur zweiten Ordnung hat Lieske /18/ zur Erklärung der von ihm gemessenen Intensitätsspektren verwendet. Sein sog. "Doppelbeugungsmodell" geht für die Pt(100)-Fläche von einer hexagonal geordneten Deckschicht auf quadratischer Unterlage aus und sagt die energetische Lage der Maxima von Intensitätskurven voraus. Dabei werden nur Einfach- und Zweifachbeugungsprozesse berücksichtigt. Die relativen Maxima im Energiespektrum der so berechneten Gesamtstreuamplitude bezeichnet man als primäre bzw. sekundäre Braggpeaks.

Diese Doppelbeugungsnäherung hat zur Folge, daß sich der Einfluß der obersten, hexagonalen Lage hier nur in den Spektren der (zur hexagonalen Masche gehörenden) Überstrukturreflexe zeigt. Erst bei Berücksichtigung höherer Streuprozesse würde sich die hexagonale Deckschicht auch in den zur quadratischen Masche gehörenden Reflexen manifestieren.

Und nur solche Reflexe konnten bzw. mußten in der vorliegenden Arbeit untersucht werden (vergl. 3.2121). Die Lieske-Näherung genügt somit nicht.

Nächste Stufe des Mc Rae'schen Schemas wäre eine Berücksichtigung aller möglichen 3fach Beugungsprozesse. Die allgemeine Lösung wird aber zu umfangreich, weshalb zur Vereinfachung nur folgende Dreierprozesse berücksichtigt werden: Ein senkrecht einfallender Strahl (Wellenvektor $\underline{k}$)



geht durch Streuung an der obersten hexagonalen Lage in einen gestreuten Strahl ($\underline{k}'$) über, dabei gilt $\underline{k}' = \underline{k} + 2 \underline{m}_g$ und $\underline{m}_g \in \{\text{hex. rez. Gittervektoren}\}$. Der gebeugte Strahl $\underline{k}'$ wird durch Streuung an quadratisch geordneten Volumenlagen in $\underline{k}''$ transformiert, worauf sich in der Oberflächenebene ein dritter Streuprozess

zeß $\underline{k}'' \rightarrow \underline{k}'''$ anschließt. Die Skizze veranschaulicht das Folgeschema der Streuprozesse, Genaueres zur Berechnung der Tertiärpeaks (TP's) findet sich im Anhang.

Unsere Theorie ist geeignet, die (energetische) Lage relativer Maxima der $I(E)$ -Kurven vorherzusagen und diese auch entsprechenden Mehrfachbeugungsprozessen zuzuordnen, eine quantitative Berechnung der Intensitätsspektren ist nicht möglich.

3.2123 Diskussion

Die zu Struktur H gehörigen Spektren finden sich in Abb. 6 a bzw. 7 a. Die energetische Lage der Peaks stimmt mit anderen Messungen /15/ /18/ besser als 2 % überein. Die relativen Peakhöhen differieren um bis zu 35 %, was nicht verwundert, da die in dieser Arbeit diskutierten Kurven nicht auf die Primärintensität normiert sind.

Die mit unserem Modell (Berücksichtigung aller Einfach-, Zweifach- und ausgewählter Dreifachbeugungsprozesse) in ihrer energetischen Lage berechneten Peaks sind nach Korrektur um ein energieabhängiges inneres Potential /18/ in den Abbildungen eingezeichnet.

Die Nomenklatur der Sekundärpeaks (SP's) ist die gleiche, wie sie Lieske verwendet hat. Danach bezeichnet (h_k^n) einen SP, n ist der laufende Index und h_k bezeichnet die beteiligte Interferenzzwischenwelle. Die Bezeichnung der Ter-tiärpeaks wird im Anhang erklärt.

(00)-Reflex (Abb. 6 a)

Den Vergleich Experiment - Theorie faßt Tabelle 1 zusammen. Alle berechneten primären Braggpeaks wurden gefunden, bei einer maximalen energetischen Abweichung von 2 %. Oft sind in einem gemessenen breiten Maximum mehrere theoretisch vorhergesagte Peaks enthalten. Beispiel: die berechneten Peaks 226 eV ($\frac{6}{5}\sqrt{3}^4 0$), 228 eV (Bragg 5) und 238 eV ($\frac{5}{11}$) bilden zusammen das Maximum bei 230 eV.

Von den TP's, die den Einfluß der hexagonalen Deckschicht zeigen, sind diejenigen besonders interessant, die nicht durch in der Nähe liegende Doppelbeugungsmaxima verdeckt werden, in unserem Falle ($\frac{6}{5}\sqrt{3}^5 0$) bei 309 eV theoretisch, ($\frac{6}{5}\sqrt{3}^7 0$) bei 530 eV und ($\frac{12}{5}^6 0$) bei 437 eV. Davon wurden die ersten beiden bei 308 bzw. 528 eV gefunden.

Nicht mit unserem Modell erklärbar bleiben nur die Peaks bei 179, 294 und 380 eV, was jedoch nicht überrascht, da wir keine höheren Mehrfachbeugungen (> 3) betrachten.

(11)-Reflex (Abb. 7 a)

Alle primären Braggpeaks sind sehr deutlich ausgebildet, allenfalls der dritte (160 eV) wird in seiner Stärke von benachbarten Peaks erreicht. Den Vergleich Experiment -

Tabelle 1 Primär, Sekundär- und Tertiärpeaks im (00)-Reflex, Einfallswinkel 7.5°

	Primär				Sekundär																				
Ordnung n	4	5	6	7	3	4	5	6	4	5	6	7	3	4	5	6	4	5	6	7					
Symbol	4	5	6	7	$\binom{3}{10}$	$\binom{4}{10}$	$\binom{5}{10}$	$\binom{6}{10}$	$\binom{4}{10}$	$\binom{5}{10}$	$\binom{6}{10}$	$\binom{7}{10}$	$\binom{3}{01}$	$\binom{4}{01}$	$\binom{5}{01}$	$\binom{6}{01}$	$\binom{4}{01}$	$\binom{5}{01}$	$\binom{6}{01}$	$\binom{7}{01}$					
E^{th} in eV	145	228	334	452	126	202	297	412	112	186	279	390	117	193	285	399	120	186	285	403					
Gefunden Struktur Q	+	+	+	+	-	+	-	(+)	+	+	+	-	-	-	+	(+)	+	+	+	(+)					
	145	232	334	456		203		408	111	185	281				281	(408)	119	185	281	408					
Gefunden Struktur H	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	+	-	+	(+)	+	-	+	-	-	-					
	145	230	333	452		202					278		118	202	280		118								
Gefunden (2 x 1) Cs	+	+	+	+	-	(+)	-	-	-	(+)	+	+	-	+	+	+	-	+	-	-					
	146	232	334	457		196				196	280	388		196	280	388		196							

	Sekundär																		
Ordnung n	2	3	4	5	6	4	5	6	7	2	3	4	5	6	4	5	6	7	
Symbol	$\binom{2}{11}$	$\binom{3}{11}$	$\binom{4}{11}$	$\binom{5}{11}$	$\binom{6}{11}$	$\binom{4}{11}$	$\binom{5}{11}$	$\binom{6}{11}$	$\binom{7}{11}$	$\binom{2}{11}$	$\binom{3}{11}$	$\binom{4}{11}$	$\binom{5}{11}$	$\binom{6}{11}$	$\binom{7}{11}$	$\binom{4}{11}$	$\binom{5}{11}$	$\binom{6}{11}$	$\binom{7}{11}$
E th in eV	104	170	256	360	477	155	238	339	457	107	174	260	365	484	159	242	343	461	
Gefunden Struktur Q	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	(+)	-	
							232	334	456							232	334		
Gefunden Struktur H	(+)	-	+	-	-	-	(+)	(+)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	<100		252				231	333											
Gefunden (2 x 1) Cs	(+)	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	(+)	-	-	-	+	+	
	<100	170						334	457				385				334	457	

	Tertiär																
Ordnung n	3	4	5	6	7	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
Symbol	$\binom{3}{5} 0$	$\binom{4}{5} (-)$	$\binom{5}{5} (-)$	$\binom{6}{5} (-)$	$\binom{7}{5} 0$	$\binom{6}{5} \binom{2}{3} 0$	$\binom{3}{5} (-)$	$\binom{4}{5} (-)$	$\binom{5}{5} (-)$	$\binom{6}{5} (-)$	$\binom{7}{5} (-)$	$\binom{1}{5} \binom{1}{2} 0$	$\binom{2}{5} (-)$	$\binom{3}{5} (-)$	$\binom{4}{5} (-)$	$\binom{5}{5} (-)$	$\binom{6}{5} (-)$
E th in eV	105	171	254	354	474	114	161	226	309	409	530	114	141	188	254	337	437
Gefunden Struktur Q	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
								232								334	
Gefunden Struktur H	(+)	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	+	-
	< 100		252			118		231	308		528	118	145		252	333	
Gefunden (2 x 1) Cs	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	+	-
		170						232			530			196		334	

Theorie faßt Tabelle 2 zusammen. Eindeutig auf die hexagonale Deckschicht weisen die gefundenen TP's bei 398 (theoretisch 398) und 520 (theoretisch 518) eV hin, nur sie sind nicht mit benachbarten Doppelbeugungsmaxima verwechselbar. Nicht mit unserem Modell zu erklären ist der Peak bei 126 eV.

3.22 Struktur Q

3.221 Eigenschaften

Wenn man den Kristall nach einem Flash rasch (in 30 sec auf 310 K) abkühlte, so war ein scharfes (1 x 1) Bild (Abb. 8) zu sehen. Es entspricht einer quadratischen Ordnung der Oberfläche und wird als Struktur Q bezeichnet.

Struktur Q war bei Zimmertemperatur ≈ 1 h stabil und wandelte sich dann langsam in Struktur H um, d. h. allmählich entstanden unscharfe Zwischenreflexe, die dann deutlich wurden und dabei aufspalteten (dies wird in 4.1 diskutiert).

Die in 3.1 erwähnte verbesserte Augeranalyse wurde hier ebenfalls eingesetzt. Die Oberfläche wurde sowohl im Zustand Q als auch während des Überganges $Q \rightarrow H$ oftmals untersucht. Dabei wurden zu keiner Zeit Verunreinigungen nachgewiesen. Auch diese quadratische Struktur, die man durch Abschrecken erhält, gehört somit zu einer (nach AES) sauberen Pt(100)-Oberfläche.

3.222 Intensitätskurven

Das Beugungsbild einer sauberen Oberfläche zeigt also 2 Strukturen, diese verschiedenen Ordnungszustände könnten sich auch in den Intensitäten manifestieren.

Bild 6 b und 7 b geben typische Meßkurven für Struktur Q wieder. Was beim (11)-Reflex (7 b) im Vergleich mit den entsprechenden "H-Spektren" auffällt, ist die stärkere Ausbildung aller primären Braggpeaks. Dies deutet man qualitativ sofort: Die $I(E)$ -Spektren spiegeln u. a. die Periodizität

Tabelle 2 Primär-, Sekundär- und Tertiärpeaks im (11)-Reflex, senkrechter Einfall

	Primär					Sekundär								
Ordnung n	2	3	4	5	6	4	5	6	7	3	4	5	6	7
Symbol	2	3	4	5	6	$\begin{pmatrix} 4 \\ \infty \end{pmatrix}_{\perp}$	$\begin{pmatrix} 5 \\ \infty \end{pmatrix}_{\perp}$	$\begin{pmatrix} 6 \\ \infty \end{pmatrix}_{\perp}$	$\begin{pmatrix} 7 \\ \infty \end{pmatrix}_{\perp}$	$\begin{pmatrix} 3 \\ \infty \end{pmatrix}_{/}$	$\begin{pmatrix} 4 \\ \infty \end{pmatrix}_{/}$	$\begin{pmatrix} 5 \\ \infty \end{pmatrix}_{/}$	$\begin{pmatrix} 6 \\ \infty \end{pmatrix}_{/}$	$\begin{pmatrix} 7 \\ \infty \end{pmatrix}_{/}$
E th in eV	98	162	250	349	465	145	228	334	452	114	177	263	363	482
Gefunden Struktur Q	(+)	+	+	+	+	(+)	+	-	-	((+))	-	+	+	+
	<100	161	248	353	465	143/147	232					265	353	482
Gefunden Struktur H	(+)	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	+	+	-
	<100	160	250	354	466							266	354	
Gefunden (2 x 1) Cs	(+)	+	+	+	((+))	-	-	((+))	-	-	-	-	((+))	+
	<100	162	250	354										482

	S e k u n d ä r													
Ordnung n	3	4	5	6	3	4	5	6	2	3	4	5	6	
Symbol	$\binom{3}{10}_1$	$\binom{4}{10}_1$	$\binom{5}{10}_1$	$\binom{6}{10}_1$	$\binom{3}{01}_1$	$\binom{4}{01}_1$	$\binom{5}{01}_1$	$\binom{6}{01}_1$	$\binom{2}{20}_1$	$\binom{3}{20}_1$	$\binom{4}{20}_1$	$\binom{5}{20}_1$	$\binom{6}{20}_1$	
L th in eV	112	188	275	388	135	210	304	415	120	175	268	372	482	
Gefunden	(+)	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	+	
Struktur Q	< 100	189				211					265		482	
Gefunden	-	+	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-	-	
Struktur H		192			118	210	100				266			
Gefunden	+	-	+	((+))	(+)	-	-	+	-	-	+	-	(+)	
(2 x 1) Cs	110		277		139			415			268		482	

	Sekundär					Tertiär												
Ordnung n	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	2	3	4	5	6	7
Symbol	$\begin{pmatrix} 1 \\ 21 \end{pmatrix}_{\perp}$	$\begin{pmatrix} 2 \\ 21 \end{pmatrix}_{\perp}$	$\begin{pmatrix} 3 \\ 21 \end{pmatrix}_{\perp}$	$\begin{pmatrix} 4 \\ 21 \end{pmatrix}_{\perp}$	$\begin{pmatrix} 5 \\ 21 \end{pmatrix}_{\perp}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 65 \end{pmatrix} 0_{+}$	$\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}_{+}$	$\begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix}_{+}$	$\begin{pmatrix} 4 \\ 1 \end{pmatrix}_{+}$	$\begin{pmatrix} 5 \\ 1 \end{pmatrix}_{+}$	$\begin{pmatrix} 6 \\ 1 \end{pmatrix}_{+}$	$\begin{pmatrix} 7 \\ 1 \end{pmatrix}_{+}$	$\begin{pmatrix} 2 \\ 65 \end{pmatrix} 0_{-}$	$\begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix}_{-}$	$\begin{pmatrix} 4 \\ 1 \end{pmatrix}_{-}$	$\begin{pmatrix} 5 \\ 1 \end{pmatrix}_{-}$	$\begin{pmatrix} 6 \\ 1 \end{pmatrix}_{-}$	$\begin{pmatrix} 7 \\ 1 \end{pmatrix}_{-}$
E th in eV	108	160	232	325	430	117	111	152	215	297	398	518	64	101	166	251	352	472
Gefunden Struktur Q	(+)	+	+	-	+	((+))	-	-	-	-	-	-		(+)	+	+	+	+
	< 100	161	232		436									<100	161	248	353	465
Gefunden Struktur H	(+)	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	+		(+)	+	+	+	+
	< 100	160	232		429			160		300	398	520		<100	160	250	354	466
Gefunden (2 x 1, Cs	-	+	(+)	((+))	+	-	(+)	-	-	-	+	+		(+)	+	+	+	-
		162	250		435		100				398	528		<100	162	250	354	

senkrecht zur Oberfläche wieder. Bei Struktur Q sieht der - nur wenige Atomlagen tief eindringende - Elektronenstrahl lauter gleich geordnete Lagen. Bei Struktur H dagegen stimmt die Geometrie der obersten Lage nicht mit der der Unterlage überein, die $I(E)$ -Kurven verflachen. Für den (00)-Reflex, der der "spiegelnden Reflexion" entspricht, gilt dieses Argument nicht, da hier am Entstehen der (primären) Braggpeaks alle Atomlagen beteiligt sind.

Andererseits sollten die TP's, die das Dreifachbeugungsmodell für eine hexagonale Deckschicht vorhersagt und bei Struktur H gefunden wurden, verschwunden sein. Beim (00)-Reflex waren dies die TP's bei 308 und 528 eV und beim (11)-Reflex die TP's bei 398 und 518 eV. Alle diese Peaks fehlen jetzt, d. h. wie erwartet zeigt sich auch in den Intensitätsspektren, daß 2 verschiedene Zustände der Oberfläche vorliegen.

Nicht mit unserer Mehrfachbeugungsnäherung erklärbar bleiben beim (00)-Reflex der Peak bei 353 eV und der angedeutete Peak bei 376 eV sowie beim (11)-Reflex die schwachen Peaks bei 314 und 419 eV und das Extremum bei 130 eV.

Der zu (10) symmetrische (01)-Reflex konnte hier gemessen werden und ergab in Peaklage und Höhe mit einer Genauigkeit von 1 % den gleichen Verlauf.

3.23 Struktur M

3.231 Eigenschaften

Wenn man den Kristall nach einem Flash schneller als in 3.21 (Struktur H) und langsamer als in 3.22 (Q) angegeben abkühlte, so erhielt man meist eine Mischstruktur: Struktur M. Diese war charakterisiert durch ein Beugungsbild mit starken (1 x 1) Reflexen und - je nach Abkühlungsbedingungen - mehr oder weniger ausgeprägten Zwischenreflexen. Nach Stehenlassen bei Zimmertemperatur ging diese Struktur in längstens 2 h in Struktur H über. Das Langzeit-

verhalten der dann entstandenen Struktur H ist schon in 3.211 beschrieben, es entstand wieder (1 x 1), was vermutlich durch CO-Adsorption aus dem Restgas geschieht. (Das Auger-Spektrum zeigte nach mehrtägigem Stehen einen kleinen C-Peak.)

3.232 Intensitätskurven

Nicht nur die Existenz zweier verschiedener Ordnungszustände, sondern auch deren Umwandlung ineinander und die auftretenden Zwischenzustände M sollten sich in den I(E)-Kurven widerspiegeln.

Tatsächlich mißt man während der Umwandlung $M \rightarrow H$ praktisch jede Minute ein etwas verändertes Spektrum. Selbst die primären Braggpeaks bleiben nicht stabil. Beispiele zeigen die Abbildungen 9 bzw. 10. Die oberste, zuerst gemessene Kurve ist identisch mit 6 b bzw. 7 b und gehört zu Zustand Q. Es folgen chronologisch Spektren, die Mischzustände charakterisieren, die unterste, zuletzt gemessene Kurve entspricht Struktur H und damit 6 a bzw. 7 a.

(00)-Reflex (Abb. 9)

Von den primären Braggpeaks ist der 5. immer deutlich ausgeprägt, der 4., 6. und 7. werden während der Umwandlung zwischenzeitlich kleiner. Den Übergang in den Endzustand H beschreiben u. a. die beiden TP's bei 308 und 528 eV, die das Dreifachbeugungsmodell für eine hexagonale Deckschicht vorhersagt. Sie entwickeln sich zusehends und sind, wie erwartet, bei vollständiger Umordnung am stärksten ausgebildet.

Aber auch der Peak bei 376 eV, der in Struktur Q schwach auftritt und nicht mit unserem Modell erklärbar ist, beschreibt den Übergang. Er wird allmählich stärker und verschiebt sich bei der Umwandlung in seiner energetischen Lage um maximal ± 1 %. Im untersten Spektrum finden wir ihn dann deutlich ausgeprägt bei 380 eV.

Den gegenteiligen Verlauf zeigt der SP bei 281 eV (Q). Er wird stetig schwächer und verschiebt sich dabei monoton bis 294 eV (H).

(11)-Reflex (Abb. 10)

Alle primären Braggpeaks bleiben während der Umwandlung deutlich erkennbar. Die Maxima bei 211 und 265 eV (Q) nehmen während der Umordnung zunächst an Stärke zu und dann wieder ab. Die Extrema bei 420, 436 und 482 eV, die wir bei Struktur Q finden, nehmen während der Umwandlung monoton und rasch ab, sie sind bald verschwunden. Die nach dem Dreifachbeugungsmodell berechneten Indikatoren für hexagonale Ordnung, die TP's bei 398 und 518 eV wachsen monoton an und sind, wie erwartet, bei der letzten Kurve am besten entwickelt. Der Peak bei 314 eV (Q) zeigt während der Umwandlung eine stetige Energieverschiebung hin bis 300 eV (H), dabei bleibt seine Stärke unverändert. Das könnte seine Ursache haben im allmählichen Auftreten des TP's $(\frac{6}{5} 0)_+$, der nach unserem Modell für eine hexagonale Deckschicht bei 297 eV erwartet wurde.

Abb. 9 und 10 demonstrieren eindeutig den Nutzen einer Intensitätsmessung. Die beobachteten LEED-Bilder während des Überganges zeigten alle die gleiche Geometrie, nur die Deutlichkeit der Zwischenreflexe nahm stetig zu. Die Intensitätskurven weisen aber Maxima auf, deren Lage und relative Größe den Übergang beschreiben und ein Maß für den Grad der Umordnung darstellen.

3.24 Ungeordnete Struktur

Bei manchen Versuchen M zu erzeugen, zeigte sich auf dem Leuchtschirm nach dem Abkühlen nur strukturloser Untergrund. Durch Stehenlassen bildeten sich in einigen Minuten schwache Reflexe der Struktur H, die sich nach ≈ 1 h voll entwickelt hatten.

3.3 Temperaturverhalten von Reflexen

Abb. 11 demonstriert noch einmal die Nützlichkeit einer Intensitätsmessung. Nach längerem Heizen wurde der (11)-Reflex zwischen 50 und 85 eV in der letzten Abkühlungsphase immer wieder gemessen. Begonnen wurde bei 500 K, die Wartezeit zwischen den einzelnen Messungen betrug 10 sec, die Registrierzeit jeweils 0.5 sec. Das Beugungsbild zeigte eine leicht unscharfe (5×25) Struktur mit viel Untergrund und änderte sich während der Gesamtmeßzeit nicht, ganz im Gegensatz zu den I(E)-Kurven. Solche Meßreihen, bei denen Energieintervalle kurz hintereinander oftmals gemessen werden, sind erst seit Entwicklung eines entsprechend schnellen Meßverfahrens möglich.

Nach der Mehrfachbeugungstheorie liegen im Meßintervall bei 53 eV ein Primärpeak, bei 61 eV der SP $(\begin{smallmatrix} 2 \\ 10 \end{smallmatrix})_1$, bei 64 eV ein TP, bei 78 eV der SP $(\begin{smallmatrix} 1 \\ 20 \end{smallmatrix})_1$, bei 81 eV fallen die SP's $(\begin{smallmatrix} 2 \\ 01 \end{smallmatrix})_1$ und $(\begin{smallmatrix} 3 \\ 00 \end{smallmatrix})_1$ zusammen. Durch Pfeile in Abb. 11 sind der Primärpeak und der Tertiärpeak, sofern sie auftreten, gekennzeichnet. Ab Kurve 6 ist der Primärpeak fast immer (Ausnahme 12, 17) mehr oder weniger deutlich ausgeprägt. Der TP, der für hexagonale Ordnung der obersten Lage spricht, tritt ab Kurve 7 immer auf (Ausnahme 13).

Die fehlende Perfektion des dabei beobachteten Beugungsbildes deutet darauf hin, daß die Oberfläche nur zu einem Teil wohlgeordnet ist. Hinweise auf die Dynamik dieses Ordnungsvorgangs gibt erst die Auswertung der Reflexintensitäten, wobei die hier benutzte Theorie sicher nur den ersten Schritt zum Verständnis darstellt.

Die Unterschiede der verschiedenen Strukturphasen einer sauberen Pt(100)-Oberfläche zeigen sich auch im Verhalten der Beugungsreflexe beim Erwärmen. Typische Kurven werden in Abb. 12 vorgestellt. Hier wurde bei fester Energie nach einem kurzen Flash (5 sec 1400 K) beim Abkühlen die Intensität des (00)-Reflexes als Funktion der Temperatur T auf-

gezeichnet. Aus dem Abfall für $T < 800$ K wurde über den Debye-Waller-Faktor /19/ eine Oberflächen-Debyetemperatur Θ_D von 178 K bestimmt, der entsprechende Volumenwert liegt bei 260 K. Ein Vergleich mit dem Meßwert $\Theta_D = 108$ K von Lyon und Somorjai /20/ erscheint problematisch, da die dort beschriebenen LEED-Bilder auf eine graphitierte Pt(100)-Oberfläche hinweisen. Jackson /21/ hat unter der Annahme von entkoppelten harmonischen Oszillatoren für Pt(100) eine Oberflächen-Debyetemperatur von 166 K berechnet; dieser Wert kommt dem hier gemessenen nahe. Ein Unterschied in der Debyetemperatur für verschiedene Ordnungszustände konnte bei 65 eV nicht gefunden werden; solche Effekte wären nach den Überlegungen von Theeten /22/ durchaus zu erwarten.

Nach längerem Heizen (mind. 30 sec auf 1400 K) verliefen die Abkühlungskurven der verschiedenen Ausgangsstrukturen gleich, und zwar genau wie die Kurve von Struktur Q in Abb. 12. Daraus kann man folgern, daß sich bei längerem Heizen alle Zimmertemperaturphasen in eine einzige Hochtemperaturphase umwandeln, und zwar in diejenige, die zur quadratisch geordneten Phase Q gehört.

4 DEUTUNG DER ERGEBNISSE

4.1 Modell

Zu diskutieren bleibt die Frage, wie man sich das Auftreten von 4 verschiedenen Strukturphasen (ungeordnet, M, Q, H) erklären kann, wobei alle der (nach AES) sauberen Pt(100)-Fläche zugeordnet werden müssen. Mit dem in Abb. 13 vorgeschlagenen Modell gelingt dies.

Aufgetragen ist die freie Energie des Systems der Gesamtheit aller Oberflächenatome als Funktion der Temperatur und des Ordnungszustandes. Wie beobachtet, ist bei Zimmertemperatur die hexagonale (5 x 25) Strukturphase die stabilste. Alle anderen Phasen wandeln sich allmählich in diese, hier energetisch günstige Phase um.

Bei Temperaturen über 1300 K ist die (1 x 1) Struktur favorisiert, Abschrecken dieses Zustandes erlaubt die Untersuchung der quadratischen Struktur auch bei Raumtemperatur. Wenn man das Abkühlen verlangsamt - das Einstellen von Gleichgewichtszuständen ermöglicht - entstehen Mischstrukturen, die Umordnung $Q \rightarrow H$ findet nur teilweise statt. Es kann sein, daß man beim Abkühlen gerade den ungeordneten Zustand zwischen Q und H einfriert, was die manchmal beobachtete ungeordnete Phase erklärt. Deshalb wird auch diesem Zustand der Oberfläche ein relatives Minimum der freien Energie zugeordnet. Wenn man genügend langsam abkühlt, beobachtet man schließlich immer die hexagonale Anordnung.

Genauso beim Erwärmen: Bis 1100 K ist die hexagonale Phase stabil, d. h. ganz egal, wie schnell man (von $T \leq 1100$ K) abkühlt, immer gelangt man in den hexagonalen Zustand zurück. Wenn man nicht hoch genug ($1100 < T < 1300$ K) heizt, so findet die Umordnung nur teilweise statt, was sich beim Abkühlen in einer Mischstruktur zeigt. Irgendwo im Bereich zwischen 1100 und 1300 K sollten die Phasen H und Q energetisch gleich sein.

Das in 3.3 beschriebene Verhalten ist auch verständlich. Struktur Q ist die stabile Phase bei hohen Temperaturen; beim Abkühlen nach einem Flash wird man lediglich das durch den Debye-Waller-Faktor beschriebene Verhalten beobachten. Längeres Heizen auf 1400 K ordnet auch die Strukturen M und H quadratisch um, d. h. deren Abkühlungsverhalten wird dann gleich sein. Bei kürzerem Hochheizen werden sich Struktur M und H nur teilweise umordnen können, woraus die nicht-monotonen Abkühlungskurven resultieren.

Die Vorstellungen über den Umwandlungsprozeß $Q \rightarrow H$ lassen sich noch ergänzen. Wie beobachtet, wird bei Zimmertemperatur das (1×1) Beugungsbild (Struktur Q) allmählich überlagert von einem zunächst unscharfen (5×25) Beugungsbild der Struktur H, wobei die Überstrukturreflexe stetig deutlicher werden. Die gleichzeitige Existenz zweier Beugungsbilder weist darauf hin, daß die einzelnen Strukturphasen in Domänen* vorliegen. Dabei nimmt die Zahl der hexagonalen Domänen auf Kosten der quadratisch geordneten Domänen zu, was sich in der Größe (Schärfe) der Überstrukturreflexe manifestiert. Struktur M entspräche im Modell (Abb. 13) also einer Verteilung der Oberflächenatome auf die geordneten Strukturen Q und H, wobei diese jeweils in Domänen vorliegen; der Anteil der ungeordneten Oberflächenatome scheint gering zu sein, sonst wäre der Untergrund des beobachteten Beugungsbildes größer.

Der Übergang $Q \rightarrow H$ in einer einzelnen Domäne könnte dabei entweder geschehen durch sofortige Umordnung ($Q \rightarrow H$) oder durch stufenweises Umklappen. Dabei verliert ein ganzer Bereich seine quadratische Ordnung, wird ungeordnet und ordnet sich dann spontan hexagonal um. Beide Vorstellungen sind mit den Beobachtungen vereinbar. Das registrierte Auftreten einer

* Domäne = zusammenhängender Bereich, dessen Streuer in Phase liegen, d. h. wenn $\underline{a}_1, \underline{a}_2$ die Basisvektoren des Adsorbatgitters sind, müssen die Streuer beschrieben werden können durch Ortsvektoren $\underline{r} = n\underline{a}_1 + m\underline{a}_2 = \underline{t}$ ($n, m \in \mathbb{Z}$, $\underline{t}$ = Translationsvektor des Adsorbatgitters)

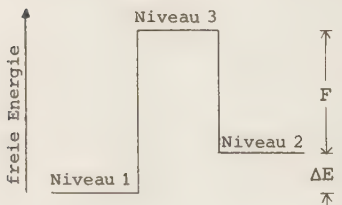
einer ungeordneten Struktur läßt allerdings den stufenweisen Umklapprozeß wahrscheinlicher erscheinen. Die Winkel der Einheitsmasche ändern sich also nicht allmählich. Analog erfolgt der Übergang ungeordnet $\rightarrow$ H (3.24) vermutlich durch plötzliche Ordnung kleiner Bereiche. Dieser Prozeß verläuft damit grundsätzlich anders, als etwa die hexagonale Umordnung einer Cs-Schicht auf W(100) - dort beobachtet man ein stetiges "Laufen" der Reflexe /23/.

Antiphasensplitting* wurde nicht beobachtet.

4.2 Rechnerische Überlegungen

Es soll nun versucht werden, die Unterschiede der freien Energie verschiedener Ordnungszustände zu berechnen.

Dazu wird in Anlehnung an Abb. 13 ein 3-Niveaumodell betrachtet. Jedes Niveau i entspricht einer Strukturphase.



(Bei Zimmertemperatur z. B. Niveau 1 = H, Niveau 2 = Q, Niveau 3 = ungeordnete Phase, entsprechend bei 1400 K: Niveau 1 = Q, Niveau 2 = H.) Die Energiedifferenzen betragen ΔE bzw. F (Skizze).

Die Zahl der Teilchen im i -ten Niveau wird mit N_i bezeichnet, dabei gilt die Nebenbedingung, daß die Besetzungszahl N_i jedes Niveaus maximal gleich N_0 , gleich der Summe aller Oberflächenatome sein darf; und zusätzlich $\sum_{i=1}^3 N_i = N_0$.

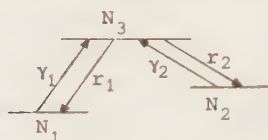
Zum anderen gilt die Nebenbedingung, daß die Zahl der insgesamt verfügbaren Plätze N_{i0} in jedem Niveau i nicht beliebig groß ist, sondern höchstens N_0 sein kann: $N_{i0} \leq N_0$.

* Wenn bezüglich eines festen Koordinatenzentrums die Streuer einer Domäne beschrieben sind durch $\underline{r} = n\underline{a}_1 + m\underline{a}_2 = \underline{t}$ und für die Streuer der anderen Domäne gilt $\underline{r} = \underline{t} + \underline{c}$ mit $\underline{c} = \alpha\underline{a}_1 + \beta\underline{a}_2$ (α, β fest, $\in \mathbb{R}$, $|\alpha|, |\beta| < 1$), so liegen die Streuer beider Bereiche nicht in Phase. Im LEED-Bild äußern sich Antiphasendomänen u. U. in Auslöschungen oder Splitten einzelner Reflexe.

für alle i. Diese Einschränkung bewirkt eine Änderung der Verteilungsstatistik im Gleichgewichtsfall. Während für unbeschränkte Platzzahl $\lim_{t \rightarrow \infty} N_1/N_2 = e^{\Delta E/kT}$ wird (Boltzmann-statistik), so gilt wenn $N_{10} = N_{20} = N_0$: $\lim_{t \rightarrow \infty} N_1/N_2 = e^{\Delta E/2kT}$ *.

Damit ist eine Abschätzung des Energieunterschiedes ΔE zwischen den beiden geordneten Phasen H und Q möglich. Nehmen wir mit Bauer /4/ an, daß zur Beobachtung einer bestimmten Symmetrie im LEED-Bild mindestens 10 % der Atome den gleichen Ordnungszustand aufweisen müssen. Nach Abschrecken des Hochtemperaturzustandes beobachten wir nur Phase Q, d. h. der Anteil der hexagonal geordneten Atome muß vor dem Abschrecken < 10 % gewesen sein, damit also $\Delta E \geq 4 kT$. Mit dem gleichen Argument ergibt sich, daß bei Zimmertemperatur Niveau H mindestens 4 kT tiefer als Niveau Q liegt.

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie F verwenden wir nebenstehendes Reaktionsschema. Den thermischen Emissions-



und Rekombinationsprozeß zwischen Niveau 2 und Niveau 3 beschreiben wir durch folgendes Modell: Emission: Ein Teilchen in Niveau 2 versucht ν_0 mal pro Sekunde, die Energiedifferenz F

zu überwinden und die Reaktionsfläche $A = \pi R^2$ zu treffen.

$\Rightarrow$ therm. Emissionskoeffizient $\gamma_2 = \nu_0 \exp(-F/kT) \pi R^2$

Rekombination: Ein Teilchen in Niveau 3 versucht ν_0 mal pro Sekunde die Fläche πR^2 zu treffen.

$\Rightarrow$ therm. Rekombinationskoeff. $r_2 = \nu_0 \pi R^2$

Damit $\gamma_2 = r_2 \exp(-F/kT)$.

Entsprechend gilt dann für die therm. Emissions- bzw. Rekombinationswahrscheinlichkeit beim Austauschprozeß zwischen Niveau 1 und Niveau 3:

$\gamma_1 = r_1 \exp(-(F + \Delta E)/kT)$.

Für ν_0 , die Klopffrequenz, nehmen wir $5_{10} 12 \text{ sec}^{-1}$ an, dieser Wert ergibt sich als maximale Phononenfrequenz aus der

* Bis auf Normierungskonstanten vor der Exponentialfunktion

gemessenen Debyetemperatur. Wir setzen zur Bestimmung der Reaktionsfläche $A = \pi R^2$ für R den Atomdurchmesser eines Pt-Atoms (2.76_{10}^{-8} cm) ein und fordern weiter, daß $r_1 = r_2 = r$.

Im dynamischen Gleichgewicht gelten dann die gekoppelten Differentialgleichungen

$$\dot{N}_1 = N_3(N_0 - N_1)r_1 - N_1(N_0 - N_3)\gamma_1$$

$$\dot{N}_2 = N_3(N_0 - N_2)r_2 - N_2(N_0 - N_3)\gamma_2$$

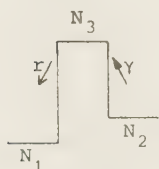
$$\dot{N}_3 = -\dot{N}_1 - \dot{N}_2$$

mit der Randbedingung $N_1 + N_2 + N_3 = N_0$

Als Anfangsbedingung wählen wir $N_1 = N_3 = 0$, $N_2 = N_0$ für $t = 0$. Wir simulieren damit annähernd den Prozeß, der nach Abschrecken des Hochtemperaturzustandes bei Zimmertemperatur abläuft. Alle Atome sind zunächst quadratisch geordnet ($N_2 = N_0$), es findet allmählich Umlagerung in das jetzt energetisch günstigere Niveau 1 (entsprechend Strukturphase H) statt.

Analytisch ist das Gleichungssystem nicht lösbar. Selbst nach Reduktion auf 2 Gleichungen mit 2 Unbekannten zeigt sich, daß eine exakte numerische Lösung auf einer Rechenanlage zu langwierig ist. Deshalb soll hier anders vorgegangen werden.

Wir fragen jetzt, "wann sind mindestens 10 % der zur Zeit $t = 0$ vollständig in Niveau 2 befindlichen Atome in N_1 angelangt?" Genau dann sähe man nämlich die ersten hexagonalen Überstrukturreflexe im Beugungsbild.



Grundlage der Rechnung ist dabei folgende Überlegung: Solange in Niveau 1 nur wenige Atome ($\frac{N_1}{N_0} < 10\%$) sind, bleibt Niveau 2 fast vollständig besetzt, d. h., $N_2 \approx \frac{9}{10} N_0 \approx N_0$, denn in N_3 können sich nur unwesentlich viele Atome befinden, da

selbst im Gleichgewicht ($t = \infty$) nur $N_3/N_2 = e^{-F/2kT} \ll 1$.
(Diese Annahme wird durch das Ergebnis dieser Abschätzung ebenso bestätigt, wie durch die numerische Lösung des exakten Gleichungssystems für ein Zahlenbeispiel.) Damit folgt, daß der Prozeß $N_3 \rightarrow N_2$ vernachlässigbar wird, denn in Niveau 2 befinden sich nur sehr wenige freie Plätze, verglichen mit der Zahl der besetzbaren Plätze in Niveau 1. Es gelten jetzt folgende Gleichungen

$$\dot{N}_1 = rN_3(N_0 - N_1) \approx rN_3N_0 \quad (1)$$

$$\dot{N}_3 = \gamma N_2(N_0 - N_3) - rN_3(N_0 - N_1) \approx \gamma N_0^2 - rN_3N_0 \quad (2)$$

$$\text{Lösung von (2): } N_3 = \frac{\gamma}{r} N_0 (1 - e^{-rN_0 t}) \quad (3)$$

Dies ist sicher richtig für $N_1 \ll N_0$, denn dann ist $N_3 \ll N_0$ und $N_2 \approx N_0$ automatisch erfüllt.

(3) in (1) eingesetzt ergibt:

$$N_1 = \gamma N_0^2 t + \frac{\gamma}{r} N_0 (e^{-rN_0 t} - 1)$$

Mit $N_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und $r = 1.2_{10}^{-2} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ folgt $e^{-rN_0 t} \rightarrow 0$.

$$\Rightarrow N_1 = \gamma N_0^2 t - \frac{\gamma}{r} N_0$$

Wir setzen $N_1(t) = pN_0$ (mit $p \ll 1$)

$$\Rightarrow p = \gamma N_0 t - \frac{\gamma}{r}$$

$$\Rightarrow \frac{\gamma}{r} = \frac{p}{rN_0 t - 1} \approx \frac{p}{rN_0 t}$$

$$\text{und auch } \frac{\gamma}{r} = e^{-F/kT} \Rightarrow F = kT \ln \frac{rN_0 t}{p} \quad (4)$$

Wenn wir den Fall $p = \frac{1}{10}$ betrachten und die experimentelle Beobachtung (3.221) verwenden, daß die ersten hexagonalen Reflexe nach $\approx 1 \text{ h}$ auftauchen, folgt $F \approx 41 \text{ kT}$. (Dieser Wert bestätigt obige Annahme, daß der Prozeß $N_3 \rightarrow N_2$ zumindest am Beginn der Niveauumbesetzung vernachlässigbar ist.)

Die Oberflächenatome müssen also, um vom quadratischen in den hexagonalen Zustand zu gelangen, (nach dem Abschrecken)

bei Zimmertemperatur eine Aktivierungsenergie von 41 kT aufbringen. Für hexagonal geordnete Atome beträgt bei Zimmertemperatur die Aktivierungsenergie, die sie benötigen, um quasifreibeweglich, d. h. ungeordnet zu werden, sogar 45 kT. (Quasifrei soll heißen, daß sie die Oberfläche des Festkörpers nicht verlassen können, sondern nur auf der Oberfläche ihre Lage ändern können, ohne daß über die Art des Bewegungsprozesses, z. B. Hopping, Näheres bekannt sei.)

Mit Formel (4) könnte man F auch im Hochtemperaturfall abschätzen, nur sind die experimentellen Beobachtungen nicht exakt genug. Tatsache war, daß nach jedem noch so kurzen Flash auf 1400 K (nach dem Abschrecken) Struktur Q beobachtet wurde. Trotzdem weisen die Meßkurven in Abb. 12 darauf hin, daß die Umordnung bei 1400 K und Heizzeiten um 5 sec nicht ganz vollständig sein kann.

Die Voraussagen aus unserem 3-Niveaumodell lassen sich jetzt mit anderen Messungen vergleichen. Für die Diffusionskonstante D der Oberflächendiffusion gilt

$$D = D_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (24)$$

Dabei ist ΔH die zur Aktivierung nötige freie Energie, man kann ΔH noch gliedern in Anteile, die zur Erzeugung und Bewegung des quasifreien Oberflächenatoms nötig sind:

$\Delta H = \Delta H_E + \Delta H_B$. Der Faktor D_0 wird im wesentlichen durch Materialkonstanten festgelegt. Messungen von Gjostein /25/ ergeben für Platin

$$\Delta H(300 \text{ K}) \approx 43 \text{ kT}_{300}$$

$$\Delta H(1200 \text{ K}) \approx 10 \text{ kT}_{1200}$$

Die Übereinstimmung der Vorhersagen unseres 3-Niveaumodells mit diesen Messungen ist bemerkenswert.

4.3 Kristallstruktur von Platin

Von Pt-Kristallen ist nur die kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur bekannt. Lediglich Aufdampfschichten auf Cellulose wachsen zunächst hexagonal (hcp) auf, um dann mit zunehmender Schichtdicke in die fcc Anordnung überzugehen /26/. Warum Pt so und nur so kristallisiert, ist nur ungefähr verstanden.

Nach den Überlegungen von Engel und Brewer /27/ ist die effektive Zahl z der Valenzelektronen pro Atom ein Hinweis für das Entstehen einer bestimmten Kristallstruktur. Hierbei sollen nur bindungsfähige s und p Elektronen in Betracht gezogen werden. Nach den Regeln von Brewer sind Festkörper mit einem ($z \leq 1.5$) ungepaarten s und/oder p Elektron pro Atom kubisch raumzentriert (bcc), Beispiel: Na, W. Festkörper mit 2 ($1.7 \leq z \leq 2.1$) solchen Elektronen kristallisieren hcp z. B. Zn, Os; 3 ($2.5 \leq z \leq 3$) ungepaarte Valenzelektronen geben fcc-Struktur (Pt, Ag) und 4 effektive Valenzelektronen/Atom erzeugen Diamantstruktur (Ge, C). Die Brewer-Regeln können, mit kleinen Korrekturen, die Kristallstruktur und Stabilität der meisten Legierungen erklären und vorhersagen.

Auch Simons /28/ betrachtet zur Prognose der Struktur von Elementen nur den (sp)-Charakter der Bausteine. Sein Pseudopotentialformalismus erreicht ebenfalls gute Vorhersagen der Kristallstruktur.

Dies ist erstaunlich, weil man z. B. weiß, daß die d-Elektronen zur Beschreibung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalle eine entscheidende Rolle spielen. Und jene gehen in die obigen Regeln nur indirekt ein, als Lieferant für angeregte (sp)-Zustände: Bei Kristallisation zum Festkörper nehmen die Bausteine die energetisch günstigste Konfiguration ein, was u. U. heißt, daß andere Energiezustände besetzt und damit die Bindungsmöglichkeiten erhöht werden (z. B. d^9s (Gasphase) $\rightarrow d^7sp^2$ (Festkörper)).

4.4 Gründe für die Phasenumwandlung

Es bleibt zu erklären, warum die saubere Oberfläche nicht die Kristallstruktur der Unterlage reproduziert, sondern Umordnung (Rekonstruktion) zeigt.

Die Vermutung, daß bei einem bestimmten Atomdurchmesser die Bindungsverhältnisse in einem fcc-Metallkristall so sind, daß Rekonstruktion der (100)-Fläche auftritt, ist falsch. Sonst müßten auch andere Elemente, wie Palladium oder Silber die Umordnung zeigen. Aber nur Iridium und Gold, die beiden unmittelbaren Nachbarn von Pt in der 6. Reihe des Periodensystems verhalten sich ähnlich. Bei allen 3 Elementen ist die (100)-Fläche eines im Volumen fcc-Kristalls hexagonal geordnet /29/ /30/. Diese Ähnlichkeit der 3 Elemente im Vergleich zu den Nachbarn im Periodensystem findet sich auch in der Bandstruktur, soweit diese aus Fotoemissionsmessungen bestimmt wurde /31/.

Entscheidend für die Kristallstruktur ist immer das Minimum der Gesamtenergie. Man kann sich etwa folgendes vorstellen: Den Atomen der Oberfläche fehlen nächste Nachbarn, statt 12 im Volumen sind es nur mehr 8. Die Verringerung der Zahl der Nachbarbindungen sollte sich - wenn keine Adsorption stattfindet - nach Oriani /32/ so auswirken, daß die verbleibenden Bindungen verstärkt werden. Die Bindungsverstärkung äußert sich in einer Kontraktion in der Lage, diese nimmt eine dichteste, hexagonale Ordnung ein. Diese Überlegungen sollten im Prinzip aber für jede Oberfläche gelten, also auch beispielsweise für Ag, das den Übergang nicht zeigt.

Im Engel-Brewer-Bild würde man sagen: Pt ist fcc, weil der Grundzustand d^9s bei Kristallisation zum Festkörper leicht in den energetisch günstigeren, höheren Valenzzustand d^7sp^2 übergeht. Die leichte Aktivierbarkeit des Pt-Atoms zeigt sich in der Existenz höherwertiger (6, 5, 4) Platinverbindungen /33/. Die Hybridisierung (Valenzänderung) in einen

höherwertigen Zustand ist nur durch Wechselwirkung mit den Nachbarn möglich, und deren Zahl ist in der Oberfläche kleiner. Deshalb findet bei Zimmertemperatur an der Oberfläche die Hybridisierung nur teilweise statt: $d^9s \rightarrow d^8sp$, was nach den Brewerregeln zu hcp führt. Wenn man annimmt, daß bei Temperaturerhöhung ein weiteres Valenzelektron angeregt wird und damit auch in der Oberfläche der Zustand d^7sp^2 energetisch favorisiert ist, so entspräche diese Hochtemperaturphase nach den Brewerregeln Struktur Q.

4.5 Theoretische Prognosen

Theoretische Vorhersagen eines Oberflächenphasenüberganges allein aus den charakteristischen Daten eines Elements sind bis heute nicht möglich. Nach Modellrechnungen an Edeltgaskristallen sind solche Übergänge möglich, aber bis heute nicht beobachtet worden /34/. Allen und de Wette sagen mit einem Lenard-Jones-Potential für dreilagige Kristalle Rekonstruktion voraus /35/. Nach anderen Rechnungen sollte Oberflächenumwandlung auftreten in bcc-Kristallen durch "Weichwerden" einzelner Phononen /36/ /37/.

Mit den vorhandenen theoretischen Überlegungen kann man jedoch die Stabilität einer hexagonalen Pt-Lage abschätzen. Der Schmelzpunkt von - unter Normalbedingungen nicht existierendem - hexagonalem Pt sollte nach Rechnungen von Kaufman bei 1670 K liegen /38/. Die Oberflächenschmelztemperatur verhält sich nach Hunt und Gale /39/ zur Volumenschmelztemperatur wie 57/70, d. h. bei ≈ 1350 K sollte der Existenzbereich einer geordneten Oberflächenphase dieses hypothetischen Kristalls enden. Die so abgeschätzte Temperatur steht in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Bereich von 1100 - 1300 K, wenn man berücksichtigt, daß dieses Beispiel nicht unmittelbar mit dem bisher diskutierten Fall einer hcp Oberflächenlage auf fcc-Unterlage vergleichbar ist. Bei höheren Temperaturen ist dann die quadratische Ordnung der Pt(100)-Fläche energetisch günstiger.

5 FREMdstOFFBELEGUNGEN

Im folgenden soll das Reaktionsverhalten der 3 erstgenannten Strukturphasen (H, Q, M) beschrieben werden.

5.1 Cs-Adsorption

Die Augerspektren in Bild 14 wurden während des Aufdampfvorganges registriert. Dazu wurde unabhängig die Cs-Bedeckungsdichte mit einer Atomstrahleuchtung des Verdampferofens (als Produkt aus Aufdampfzeit und -rate) bestimmt und damit das Cs-Augersignal kalibriert. Jetzt war eine Aussage über die Ansprechschwelle dieser Analysenmethode möglich: Die kleinste mit AES nachweisbare Fremdstoffverunreinigung ist $< 5 \text{ ‰}$ *.

5.11 Struktur H

Beim Aufdampfen von Cäsium auf den Kristall bei Zimmertemperatur änderte sich die Geometrie des Beugungsbildes nicht, die Reflexe wurden jedoch heller und verwaschener: Cs adsorbiert ungeordnet. Nach Tempern auf 600 K sah man nach dem Abkühlen eine geordnete Phase, deren Beugungsbild (Abb. 15) man zunächst einer (2 x 1) (Domänen-) Struktur zuordnen würde. Bei manchen Energien wird jedoch eine schwache Strichbildung beobachtet, weshalb Heilmann /13/ diese Cs-Überstruktur als "(2 x 1) mit Strichbildung" bezeichnet hat.

Bild 16 gibt das Verhalten des (22)-Reflexes beim Aufdampfen und Tempern wieder. Dieser hochindizierte Reflex konnte während des Adsorptionsvorganges gemessen werden, der Kristall stand dabei schräg zum Cs-Strahl. Die Helligkeitssteigerung beim Aufdampfen deuten wir mit größerem Rückstreuvermögen von Cs im Vergleich zur Unterlage (der Untergrund wurde hier wieder mitgemessen). Man sieht beim stufenweisen Heizen den plötzlichen Übergang in die geordnete Struktur.

* Das Produkt aus Aufdampfzeit und -rate stellt eine obere Schranke für die Bedeckungsdichte dar.

5.12 Struktur Q und M

Beide verhielten sich ähnlich wie die hexagonale Struktur. Beim Aufdampfen adsorbierte das Cs ungeordnet, erst nach Tempern auf 600 K bildete sich immer die (2 x 1) Cs-Überstruktur.

5.13 Intensitätsspektren

Die zur Cs-Überstruktur gehörigen Intensitätsspektren werden in Abb. 6 c bzw. 7 c vorgestellt. Nach Tempern der Adsorptionsschicht war aus diesen Kurven nicht mehr feststellbar, welchen Ordnungszustand die saubere Pt-Oberfläche vor dem Bedampfen hatte, d. h. es bildete sich immer dieselbe geordnete Cäsiumphase. Dies hatten schon die Beugungsbilder angedeutet.

Zur Diskussion der Spektren wird der gleiche Ansatz wie in 3.2122 verwendet und wieder nur Entwicklungen der Mc Rae'schen Theorie bis zur Dreifachbeugung berücksichtigt. Die Cäsium-Überstruktur ist in unser einfaches theoretisches Modell nicht einbezogen; die Meßkurven werden nur auf Extrema untersucht, wie sie eine reine, quadratisch bzw. hexagonal geordnete Pt(100)-Fläche erwarten ließe. Die Tabellen 1 bzw. 2 fassen den Vergleich dieses Ansatzes mit den registrierten Spektren zusammen.

(00)-Reflex

Die verwendete Näherung erklärt bis auf das schwach ausgeprägte Extremum bei 135 eV alle gemessenen Maxima. Von den für eine hexagonale Platinschicht erwarteten TP's, die nicht durch benachbarte Primär- und Sekundärpeaks verdeckt werden, wird anscheinend derjenige bei 528 eV gefunden.

(11)-Reflex

Bis auf den Peak bei 180 eV, dessen Zuordnung zum Doppelbeugungsprozeß $(00)_4$ bei 177 eV fraglich ist, erklärt die bildhafte Theorie alle gemessenen Maxima. Bei 398 eV und 520 eV finden wir Peaks, die eine Interpretation durch Dreifachbeugungsprozesse nahelegen.

Das beobachtete Beugungsbild wird als "(2 x 1) mit Strichbildung" bezeichnet, was auf Rechtecksymmetrie der Adsorptionsschicht hindeutet. Nach Heilmann /13/ kann man sich die Cs-Masche jedoch keinesfalls durch Verdoppelung der (1 x 1) Einheitsmasche entstanden denken. Vielmehr wird die (2 x 1) Struktur gebildet durch dicht gepackte Cs-Reihen, die gegeneinander verschoben sind. Heilmann mußte in seiner Deutung annehmen, daß sich bei Bildung der geordneten Cs-Struktur die Pt-Unterlage wieder in die quadratische Struktur zurückordnet. Dies würde bei Vergleich mit dem hier verwendeten Rechenmodell bedeuten, daß keine TP's die auf eine hexagonale Schicht hinweisen, mehr auftreten dürften; wir finden aber trotzdem einen (00) bzw. zwei (11). Diese Diskrepanz spricht jedoch vermutlich nicht gegen die Heilmann'sche Erklärung; einmal ist unser Ansatz, der ja die Cs-Schicht nicht explizite berücksichtigt, nur eine erste Näherung. Zum anderen stützt ein Vergleich von Messungen für $E < 100$ eV mit dynamischen Intensitätsrechnungen von Grandke /16/ (die die Vielfachstreuung des Elektronenstrahles besser beschreiben und die Cs-Überstruktur einbeziehen) überzeugend die Heilmann'sche Modellvorstellung. Das Adsorbat Cäsium zeigt also auf der Pt-Unterlage ein ähnliches Ordnungsbestreben, wie es für Cäsium schon auf der ebenfalls quadratisch geordneten (100)-Fläche von W(bcc) gefunden wurde /23/.

5.2 O-Adsorption

5.21 Struktur H

Bis zu Begasungsraten von $1_{10} - 5$ Torr $Q_2 \times 100$ sec wurden keine Hinweise auf Sauerstoffadsorption beobachtet, das LEED-Bild blieb ungeändert, die verfeinerte AES zeigte kein O-Signal und die I(E)-Kurven blieben unbeeinflusst. Dieses Verhalten ist bekannt und wurde erwartet, bei viel höheren Drucken adsorbiert die (100)-Oberfläche jedoch Sauerstoff /40/.

5.22 Struktur Q

Die Geometrie des Beugungsbildes änderte sich beim Begasen (max. Dosis: 10^{-5} Torr x 100 sec) nicht, die Reflexe wurden jedoch schärfer. Die AES zeigte einen kleinen Sauerstoffpeak, die Intensitätskurven wurden flacher, was auf Adsorption von Sauerstoff hindeutet. Eine Eichung des Sauerstoffaugersignals unterblieb, da die Haftwahrscheinlichkeit für O_2 auf der Pt(100)-Fläche sicher $\ll 1$ ist. Ob O_2 im Volumen gelöst wird, wie FEM-Messungen von Melmed /41/ andeuten, konnte nicht entschieden werden.

Durch das Begasen mit Sauerstoff wurde die quadratische Oberflächenstruktur stabilisiert, sie wandelte sich jetzt durch Stehenlassen nicht mehr in die hexagonale um. Zur Hemmung der Umwandlung genügte eine Sauerstoffdosis von 10^{-7} Torr x 100 sec, der Effekt wurde bis zur höchsten verwendeten Begasungsdosis registriert. Die so stabilisierte Struktur Q konnte noch 12 h nach dem Adsorptionsexperiment beobachtet werden.

Durch Glühen auf 1450 K wurde der Sauerstoff wieder entfernt, die verbesserte AES zeigte kein Sauerstoffsignal mehr. Danach waren die in 3.2 beschriebenen Strukturphasen und Umordnungen der reinen Oberfläche jedesmal wieder beobachtbar.

5.23 Struktur M

Die Mischstrukturen adsorbierten je nach ihrem "Mischungsverhältnis" Sauerstoff, dabei wurde die Umwandlung gestoppt, was vermutlich wieder durch Stabilisierung der quadratisch geordneten Domänen passiert. Der Effekt wurde wieder für Sauerstoffdosen $> 10^{-7}$ Torr x 100 sec beobachtet (max. Dosis wie in 5.22).

5.3 Coadsorption

Die (2 x 1) Cs-Struktur wurde mit 1_{10}^{-6} Torr O_2 100 sec lang begast. Im Augersignal zeigten sich beide Adsorbate. Das LEED-Bild blieb ungeändert. Die Bindung der Deckschicht zur Pt-Unterlage wurde aber stärker, erst bei Temperaturen ab 1000 K (sonst 800 K) begann Cs zu desorbieren.

Die entsprechenden I(E)-Kurven sind in Abb. 6 d bzw. 7 d wiedergegeben. Sie sollen jetzt mit den zur geordneten Cs-Phase gehörenden Messungen (6 c bzw. 7 c) verglichen werden.

(00)-Reflex

Bis 350 eV sehen die Intensitätskurven ähnlich aus, d) ist lediglich in der Energie verschoben, die Verschiebungen betragen zwischen 4 und 15 eV, Tabelle 3 faßt

Tabelle 3 Peakverschiebung bei Coadsorption, (00)-Reflex (Energien in eV)

Peak	Bragg 4	$\begin{pmatrix} 4 \\ 01 \end{pmatrix}$	Bragg 5	$\begin{pmatrix} 6 \\ 10 \end{pmatrix}$	6
Lage bei (2 x 1) Cs	146	195	232	280	334
Lage bei O/(2 x 1) Cs	151	199	247	295	346
Verschiebung	+ 5	+ 4	+ 15	+ 15	+ 12

diese Ergebnisse zusammen. Zweifelhaft ist die Zuordnung des Peaks bei 422 eV (6 d), wenn er dem SP $\begin{pmatrix} 5 \\ 11 \end{pmatrix}$ entsprechen sollte, müßte die Energieverschiebung 37 eV betragen. Ähnlich ist es mit den Maxima bei 475 und 492 eV (6 d), auch sie sind keinem Mehrfachbeugungsprozeß eindeutig zuzuordnen.

(11)-Reflex

Bis 350 eV verlaufen auch hier die entsprechenden Kurven 7 c und 7 d ähnlich. Die Peakverschiebungen betragen zwischen + 9 eV (Bragg 5) und + 15 eV (Bragg 4 und 7). Ob sich die Maxima bei 396 eV (7 d) und Bragg 6 bei 354 eV (Abb. 7 c) entsprechen, ist fraglich. Die Deutung der Extrema in Abb. 7 d bei 432 und 480 eV ist ungewiß.

Qualitativ könnte man die beobachteten Peakverschiebungen durch eine Korrektur des inneren Potentials erklären: Während Cäsium die Austrittsarbeit erniedrigt, bewirkt Sauerstoff das Gegenteil, eine Erhöhung. Die Adsorption von Sauerstoff auf Cäsium wird die Oberflächendipole stark beeinflussen, worauf auch die Änderung der Desorptionstemperatur bei Coadsorption hinweist. Nach Überlegungen von K. Heinz* bewirkt eine Variation des Lagenabstandes der Deckschicht eine energieabhängige Korrektur des inneren Potentials. Allerdings sollte dieser Effekt monoton mit der Energie wachsen, wir beobachten jedoch nicht monotone Verschiebungen.

5.4 Deutung im Brewer-Modell

Heilmann /13/ mußte zur Erklärung der bei der Cs-Adsorption beobachteten LEED-Reflexe annehmen, daß sich die ursprünglich hexagonale Pt-Oberfläche in eine quadratische Struktur umordnet. Cäsium sollte also den Übergang $H \rightarrow Q$ induzieren. Die gleichen Erfahrungen hatte Somorjai /2/ mit anderen Adsorbaten gewonnen. Er gibt an, daß Fremdstoffe, die Donatoren sind, bei Pt(100) immer die Umordnung $H \rightarrow Q$ erzwingen. Im Brewer-Modell, in der Sprache der effektiven Valenzen, hieße das $z = 2 \rightarrow z \approx 3$, was sofort einleuchtet.

Nach unseren Beobachtungen (5.22, 5.23) stabilisiert Sauerstoff die Struktur Q bzw. stoppt den Übergang $M \rightarrow H$ (bei Zimmertemperatur). Die O-Adsorption verhindert also die Verringerung der Zahl der effektiven Valenzelektronen

* K. Heinz, hiesiges Institut, persönliche Mitteilung

($z = 3 \rightarrow z = 2$), und dies, obwohl die Chemiker i. a. Sauerstoff als Akzeptor klassifizieren. Nach Brewer /42/ wirkt allerdings in Übergangsmetallen eingelagerter Sauerstoff oft als Donator. Dies ist nicht so unwahrscheinlich, denn der gelöste Sauerstoff könnte z. B. aus Platzgründen ein Außenelektron abgeben.

6 ANMERKUNGEN ZUR LITERATUR

Grant und Haas /43/ beobachteten bereits eine ähnliche temperaturabhängige Umordnung an Pt(100) und gaben als Grund eingelagerten Sauerstoff an - einen Gedanken, den sie in späteren Arbeiten selbst nicht mehr aufgriffen. Nach unseren Erfahrungen bewirkte O-Adsorption eine Hemmung der Umwandlung $Q \rightarrow H$. Der adsorbierte Sauerstoff ließ sich durch Glühen wieder entfernen, zumindest war er (nach Glühen auf 1450 K im UHV) mit der verbesserten AES nicht mehr nachweisbar. Auch dreistündiges Glühen im UHV auf 1350 K änderte nichts an den AES-Spektren. Wenn man die Empfindlichkeitseichung der Augeranalyse in 5.1 zum Vergleich heranzieht, so sollte der Fremdstoffgehalt der von uns untersuchten Oberfläche $< 5 \text{ ‰}$ sein.

Die Experimente wurden nicht auf das System $H_2/Pt(100)$ ausgedehnt, trotzdem wäre durch Restgasadsorption eine Verunreinigung unserer Probe mit Wasserstoff denkbar. Die AES kann dieses Adsorptiv nicht nachweisen. Lu und Rye /44/ haben ausführlich das Reaktionsverhalten verschiedener Pt-Oberflächen gegenüber Wasserstoff und Deuterium untersucht. Sie geben für die (100)-Fläche eine Haftwahrscheinlichkeit von 0.07 an. Alle ihre Experimente deuten darauf hin, daß beim Flashen der adsorbierte Wasserstoff wieder vollständig desorbiert, es scheint keine Einlagerung von Wasserstoff in den Kristall stattzufinden. Dieser Hinweis ist wichtig, denn er spricht gegen die Vermutung, daß in den Kristall eindiffundierter Wasserstoff an der Umordnung $Q \rightarrow H$ beteiligt ist.

Gestufte Pt(100)-Oberflächen, die aus (100)-Terrassen mit einatomigen Stufen bestehen, sind bis 1500 K stabil /45/. Sie zeigen keine Tendenz, durch Oberflächendiffusion die Stufen auszugleichen. Dies verwundert, wenn man die Umordnungsbereitschaft der hier untersuchten Fläche betrachtet, bereits ab 1400 K sollte merkliche Umordnung möglich sein.

Schwoebel /45/ hat die Stabilität gestufter Oberflächen untersucht am Beispiel einer idealisierten Oberfläche mit parallelen, einatomigen Stufen. Die Bindungsenergie eines einzelnen Atoms soll in seinem Modell nur von der Zahl der nächsten Nachbarn abhängen. Schwobel diskutiert die Lösungen der Differentialgleichungen, die den Oberflächen-diffusionsprozeß beschreiben, und bemerkt, daß mit seinen Annahmen die Beweglichkeit der Oberflächenatome stark eingeschränkt erscheint. D. h. auch gestufte Oberflächen bleiben bis zum Schmelzpunkt stabil, möglicherweise stellt eine gestufte Oberfläche wieder ein Minimum in der Gesamt-energie der Oberflächenatome dar, das diesmal noch tiefer als Struktur H liegt.

7 PLATIN ALS KATALYSATOR

Bis heute ist nicht geklärt, warum die Übergangsmetalle, speziell Pt, so gute Katalysatoren sind. Frühere Versuche, allein den "d-Band-Charakter" dafür verantwortlich zu machen, sind nicht genügend tragfähig. Wesentlich für die Reaktionsförderung ist die Oberfläche des Katalysators. Die meisten Schulen favorisieren heute Theorien, die als reaktionsfördernde Eigenschaft die Bildung eines "Oberflächenmoleküls" des einen Reaktionspartners A auf dem Katalysator annehmen /47/. Dies soll durch lokalisierte Bindungen zwischen Katalysatoroberfläche und dem Adsorptiv (A) geschehen, dabei spielen sicher die d-Bänder eine Rolle.

Platin hat hier einen Vorzug: seine verschiedenen Oberflächen verhalten sich Fremdstoffen gegenüber sehr unterschiedlich. So adsorbiert Wasserstoff z. B. geordnet auf der (100)-Fläche, dagegen nicht auf der (111)-Fläche. Sauerstoff adsorbiert nicht auf der hexagonal geordneten (100)-Fläche, wohl aber auf der quadratisch strukturierten (100)-Fläche und auch auf der (110)- und der (111)-Fläche. C_3H_6 wird auf der (100)-Fläche nur ungeordnet gelagert, auf der (111)-Fläche ordnet es sich regelmäßig usw. /48/. Damit ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß Partner A und sein Reaktionspartner eine Platinoberfläche finden, auf der simultane Adsorption möglich ist.

Speziell die (100)-Fläche spielt bei 2 Industrieprozessen eine ausgezeichnete Rolle: Bei der NH_3 -Oxidation und bei der HCN-Herstellung. Nach Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop laufen diese Prozesse - unter Mitwirkung von H_2S - sogar so ab, daß bei der Reaktion bevorzugt (100)-Flächen entstehen /49/ /50/ (über deren genaue Struktur H oder Q nichts bekannt ist). Die Pt(100)-Flächen sind dann besonders reaktionsfördernd.

Eine notwendige Bedingung für den Ablauf chemischer Reaktionen ist die Einhaltung von Symmetrieprinzipien /51/: Bei Reaktionen haben die Orbitale die Tendenz, die Symmetrie ihrer Anordnung beizubehalten. Eine symmetrieverbotene oder zumindest stark gehemmte Reaktion in der Gasphase könnte durch einen Katalysator, durch Bildung eines Oberflächenmoleküls mit "passender" Orbitalanordnung, erlaubt bzw. beschleunigt werden.

Die untersuchte (100)-Fläche ist hier besonders zu erwähnen, sie bietet 2 Symmetrien an, die sich energetisch nur um wenige kT unterscheiden.

8 SCHLUSSBEMERKUNG

Abschließend sollen die wichtigsten Ergebnisse noch einmal referiert werden. Bekannt war von einer sauberen Pt(100)-Fläche die hexagonale Rekonstruktion und auch, daß sich diese durch Adsorption von Donatoren rückgängig machen läßt - was hier am Beispiel Cs bestätigt wurde.

Daneben wurde eine quadratisch (1 x 1) geordnete Oberflächenphase Q registriert, die man aufgrund der Volumen-geometrie eigentlich immer erwarten sollte, die aber für eine nach AES saubere Pt(100)-Fläche bisher nicht beschrieben worden ist. Struktur Q ist die Hochtemperaturphase der reinen Oberfläche, während bei Zimmertemperatur die hexagonale Überstruktur favorisiert ist, diese Beobachtungen sind mit den Brewerregeln erklärbar. Die Annahme, daß bei Vorliegen der hexagonalen Überstruktur nur die erste Atomlage rekonstruiert ist, wurde durch Auswertung der Reflexintensitäten gestützt. Zum Vergleich wurde dabei eine Entwicklung der dynamischen Theorie nach Mehrfachbeugungen herangezogen; es zeigte sich, daß bereits bei Berücksichtigung von Einfach-, Zweifach- und Dreifachbeugungsprozessen die Zuordnung fast aller gemessener Maxima der I(E)-Kurven zu entsprechenden Mehrfachbeugungsprozessen möglich ist.

Beide geordneten Phasen der reinen Oberfläche können in ganz verschiedenen Mischungsverhältnissen nebeneinander in Domänen vorliegen. Dieses Verhältnis und damit der Grad der Umordnung hängt wesentlich von der vorausgegangenen Temperaturbehandlung ab. Bestätigt wurde diese Vorstellung durch Auswertung der Reflexintensitäten; Lage und relative Höhe einzelner Peaks in den I(E)-Spektren beschreiben den Übergang von Q in den bei Zimmertemperatur stabileren Zustand H.

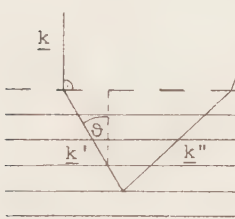
Dabei könnte das Auftreten von Zuständen der reinen Oberfläche mit verschiedener Symmetrie, die sich (wie gezeigt wurde) energetisch nur um wenige kT unterscheiden, ein Grund für die besondere katalytische Effizienz von Platin sein.

Es ist somit gelungen, Ordnungszustände und Umordnungsvorgänge der Pt(100)-Fläche durch den gleichzeitigen Einsatz von 3 Meßmethoden sicher zu beschreiben, die LEED-Intensitäten waren dabei eine nützliche Hilfe bei der Charakterisierung dieser Oberfläche. Deshalb sollten in Zukunft bei Beugungsexperimenten mit langsamen Elektronen die Reflexintensitäten stets mitgenutzt werden.

9 ANHANG

Energieverhalten von Reflexen der quadratischen Masche bei einem speziellen Dreifachbeugungsprozeß

Voraussetzung: Der Kristall sei aufgebaut aus lauter quadratisch geordneten Lagen, nur die oberste Lage sei hexagonal geordnet. Der Primärstrahl falle senkrecht ein. Betrachtet werden nur folgende Prozesse:



$$\underline{k}' = \underline{k} + 2\pi \underline{g}$$

$$\underline{k}'' = \underline{k}' + 2\pi \underline{G}$$

$$\underline{k}''' = \underline{k}'' + 2\pi \underline{G}$$

$\underline{g} \in \left\{ \begin{array}{l} \text{rez. Gittervektoren der} \\ \text{hexag. Masche} \end{array} \right\}$

$\underline{G} \in \left\{ \begin{array}{l} \text{rez. Gittervektoren der} \\ \text{quadr. Masche} \end{array} \right\}$

Gesucht: Maxima im Energiespektrum des rückgestreuten Strahles

Lösungsweg:

1. Winkel ϑ als Funktion von k

(Indices p bzw. s beziehen sich auf parallele bzw. senkrechte Komponente)

senkrechter primärer Einfall: $\underline{k}'_p = \underline{g} \Rightarrow \sin \vartheta = \frac{2\pi g}{k} \quad (*)$

2. Braggreflexion eines unter Winkel ϑ einfallenden Strahles an den quadratisch geordneten Lagen (siehe auch /18/).

Mit Energie- und Impulssatz:

$$\underline{k}'_s + \sqrt{k^2 - (\underline{k}'_p + 2\pi \underline{G})^2} = \frac{2\pi}{d} (n + \underline{G} \cdot \underline{R}_p) := Z$$

$\underline{R}_p$... Verschiebungsvektor der quadr. Lagen,

$d = a/\sqrt{2}$ mit a = Gitterkonst. (für fcc Gitter, senkrecht zur (100)-Fläche)

mit $\frac{\underline{k}'_s}{k} = \cos \vartheta$

$$\frac{\underline{k}'_p}{k} = \sin \vartheta \text{ und } \underline{k}'_p \cdot \underline{G} = \underline{k}'_p \cdot \underline{G} \cdot \cos \varphi \Rightarrow$$

$$\cos \vartheta = \frac{Z(4\pi^2 G^2 + Z^2)/2k \pm \pi G \cos \varphi \sqrt{4Z^2 - \frac{(4\pi^2 G^2 + Z^2)^2}{k^2} + 16\pi^2 G^2 \cos^2 \varphi}}{Z^2 + 4\pi^2 G^2 \cos^2 \varphi} \quad (**)$$

3. Durch Elimination von ϑ aus (*) und (**) folgt

$$\pm 4Zuy\sqrt{(4Z^2 + y^2)k^2 - u^2} = 4Z^2(4Z^2 + y^2)k^2 - (u^2(4Z^2 - y^2) + 4\pi^2 g^2 v^2)$$

$$\text{mit } u = 4\pi G^2 + Z^2, \quad v = 4Z^2 + y^2, \quad y = 4\pi G \cos \varphi$$

$$\text{Als Lösung ergibt sich } k^2 = \frac{(uy \pm 2\pi gv)^2 + 4Z^2 u^2}{4Z^2(4Z^2 + y^2)} \quad (***)$$

Diskussion:

Nach Bestimmung von k aus (***) ergeben sich die Energiewerte

$$\text{aus } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (= 3.8_{10} - 16 k^2 \text{ eV cm}^2)$$

I. Fall $G = 0$: (00)-Reflex (Bei $G = 0$ kommt es nur auf $|g|$ an)

$$\Rightarrow k^2 = \frac{Z^2}{4} + 4\pi^2 G^2, \quad Z = \frac{2\pi}{d} n$$

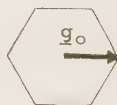
$$\text{Für Platin: } d = \frac{a}{\sqrt{2}} \text{ mit } a = 2.76_{10} - 8 \text{ cm}$$

Nomenklatur
der Peaks

$$\text{a) } |g_0| = \left(\frac{6}{5} \cdot \frac{1}{a}, 0\right)$$

$$\left(\frac{6}{5}, n\right)$$

$$\Rightarrow E = 9.77(3 + n^2) \text{ eV}$$



$$\text{b) } |g_1| = |g_0|\sqrt{3}$$

$$\left(\frac{6}{5}\sqrt{3}, n\right)$$

$$\Rightarrow E = 9.77(9 + n^2) \text{ eV}$$



$$g_1^2 = 2g_0^2 - 2g_0^2 \cos 120^\circ$$

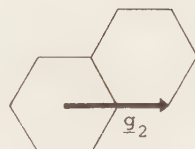
(Cosinussatz)

Nomenklatur
der Peaks

$$c) |\underline{g}_2| = 2g_0$$

$$(\frac{12n}{5}, 0)$$

$$\Rightarrow E = 9.77 (12 + n^2) \text{ eV}$$



II. Fall $G = (1, 1) \frac{1}{a}$: (11)-Reflex

$$\underline{g} = (\frac{6}{5} \cdot \frac{1}{a}, 0)$$

$$\Rightarrow G = \frac{2}{a}$$

$$\Rightarrow E_+ \approx 9.85 (n^2 + 7.28 + \frac{4.84}{n^2}) \text{ eV} \quad (\frac{6}{5}, 0)_+$$

$$E_- \approx 9.85 (n^2 + 2.48 + \frac{0.04}{n^2}) \text{ eV} \quad (\frac{6}{5}, 0)_-$$

Nach Korrektur um ein energieabhängiges inneres Potential /18/ ergeben sich u. a. folgende Tertiärpeaks (Energieangabe in eV):

(00)-Reflex

a) $(\frac{6}{5}, 0)$

n	3	4	5	6	7
$E_{\text{theor.}}$	105	171	254	354	474

b) $(\frac{6\sqrt{3}}{5}, 0)$

n	2	3	4	5	6	7
$E_{\text{theor.}}$	114	161	226	309	409	530

c) $(\frac{12}{5}, 0)^n$

n	1	2	3	4	5	6
E _{theor.}	114	141	188	254	337	437

(11)-Reflex

a) $(\frac{6}{5}, 0)^n_+$

n	1	2	3	4	5	6	7
E _{theor.}	117	111	152	215	297	398	518

b) $(\frac{6}{5}, 0)^n_-$

n	2	3	4	5	6	7
E _{theor.}	64	101	166	251	352	472

Diese Werte stimmen fast mit den primären Braggpeaks überein.

10 LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ A. E. Morgan, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys.
51 (69) 3309
- /2/ G. A. Somorjai
Principles of Surface Chemistry, Prentice Hall,
Englewood Cliffs, New Jersey 1972
- /3/ K. Müller
in "Springer Tracts in Modern Physics" Vol. 77,
Springer Verlag Berlin 1975
- /4/ E. Bauer
in "Interactions on Metal Surfaces" (R. Gomer ed.)
(Topics in Applied Physics 4), Springer Verlag
Berlin 1975
- /5/ H. Jakusch
Dissertation Universität Karlsruhe 1973
und K. Müller, H. Jakusch wird veröffentlicht
- /6/ P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz, K. Müller
Appl. Phys. 9 (76) 247
- /7/ Ch. Burggraf, S. Goldsztaub, A. Mosser
Rev. Phys. Appliquée 6 (1971) 319
- /8/ R. L. Park, H. E. Farnsworth
Rev. Sci. Instr. 35 (1964) 1592
- /9a/ Ch. Barner
Diplomarbeit, Inst. für Angewandte Physik,
Universität Karlsruhe 1973
und
- /9b/ Ch. Barner, K. Müller, G. G. Waldecker
Verhandl. DPG 3 (1973) 427 O - 3

- /10/ L. L. Kesmodel, G. A. Somorjai
Phys. Rev. B 11 (1975) 630
- /11/ S. Hagstrom, H. B. Lyon, G. A. Somorjai
Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 491
- /12/ E. Lang
Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik
(Festkörperphysik), Universität Erlangen 1976
und
E. Lang, K. Heinz wird veröffentlicht
- /13/ P. Heilmann
Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik
(Festkörperphysik), Universität Erlangen 1975
und
K. Heinz, P. Heilmann wird veröffentlicht
- /14/ T. A. Clarke, R. Mason, M. Tescari
Surf. Sci. 40 (1973) 1
- /15/ H. Eckart
Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik
(Festkörperphysik), Universität Erlangen 1976
- /16/ Th. Grandke
Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik
(Festkörperphysik), Universität Erlangen 1976
und
Th. Grandke, K. Heinz wird veröffentlicht
- /17/ E. G. Mc Rae
Surf. Sci. 11 (1968) 479, 492
- /18/ N. Lieske
Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik
(Festkörperphysik), Universität Erlangen 1975

und

K. Heinz, N. Lieske wird veröffentlicht

- /19/ D. W. Jepsen, P. M. Marcus, F. Jona
Surf. Sci. 41 (1974) 223
- /20/ H. B. Lyon, G. A. Somorjai, J. Chem Phys.
46 (1967) 2539
- /21/ D. P. Jackson
Surf. Sci. 43 (1974) 431
- /22/ J. B. Theeten, L. Dobrzynski, J. L. Domange
Surf. Sci. 34 (1973) 145
- /23/ A. U. Mac Rae, K. Müller, J. J. Lander, J. Morrison
Surf. Sci. 15 (1969) 483
- /24/ H. P. Bonzel
in "Surface Physics of Materials" Vol. II (J. M.
Blakely ed.), Academic Press, New York, 1975
- /25/ N. A. Gjostein
in "Surfaces and Interfaces" (J. J. Burke ed.)
Syracuse University Press, Syracuse, New York 1967,
zitiert in /2/
- /26/ A. G. Quarrell
Proc. Phys. Soc. 49 (1937) 284, zitiert nach Gmelins
Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl. 1942 Berlin
("Platin" Teil B).
- /27/ L. Brewer
Science N. Y. 161 (68) 115
- /28/ G. Simons
J. Chem. Phys. 55 (1971) 756
Phys. Rev. B 7 (1973) 2754

- /29/ P. W. Palmberg, T. N. Rhodin
J. Chem. Phys. 49 (1968) 134
- /30/ J. T. Grant
Surf. Sci. 18 (1969) 228
- /31/ N. V. Smith et. al.
Phys. Rev. B 9 (1974) 1341, 53, 65
- /32/ R. A. Oriani
J. Chem. Phys. 18 (50) 575
- /33/ F. A. Cotton, G. Wilkinson
Anorganische Chemie, 3. Aufl. Verlag Chemie
Weinheim/Bergstr. 1974
- /34/ J. J. Burton, G. Jura
in "Proc. 4th Intern. Materials Symp. on the Structure
and Chemistry of Solid Surfaces", (G. A. Somorjai ed.),
Wiley, New York 1969
- /35/ R. E. Allen, F. W. de Wette
Phys. Rev. 187 (1969) 878, 883
- /36/ S. E. Trullinger, S. Cunningham
Phys. Rev. B 8 (73) 2622
- /37/ L. Dobrzynski, A. A. Maradudin
Phys. Rev. B 7 (1973) 1203
- /38/ L. Kaufman
in "Phase Stability in Metals and Alloys"
(P. S. Rudmann, J. Stringer, R. J. Jaffee ed.)
Batelle Institute Materials Science Colloquia
Mc Graw Hill New York 1966
- /39/ R. A. Hunt, B. Gale
J. Phys. C 6 (1973) 3571

- /40/ B. Lang, P. Légaré, G. Maire
Surf. Sci. 47 (1975) 89
- /41/ A. J. Melmed
J. Appl. Phys. 36 (1965) 3691
- /42/ L. Brewer
in "High-Strength Materials" (V. G. Zackay ed.)
Wiley, New York 1965
- /43/ J. T. Grant, T. W. Haas
Surf. Sci. 18 (1969) 457
- /44/ K. E. Lu, R. R. Rye, Surf. Sci. 45 (1974) 677
- /45/ B. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai
Surf. Sci. 30 (1972) 440, 454
- /46/ R. L. Schwoebel
J. Appl. Phys. 40 (1969) 614
- /47/ F. C. Tompkins
in "Critical Reviews in Solid State Sciences" 4/2
(D. E. Schuele, R. W. Hoffman ed.) Cleveland,
Ohio 1974
- /48/ G. A. Somorjai
Surf. Sci. 34 (1973) 156
- /49/ L. D. Schmidt, D. J. Luss
J. Catal. 22 (1971) 269
- /50/ G. A. Somorjai
J. Catal. 27 (1972) 453
- /51/ R. P. Messmer, A. J. Bennet
Phys. Rev. B 6 (1972) 633

11 VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

- Abb. 1 Prinzipieller Aufbau des Intensitätsmeßsystems
- Abb. 2 Doppelt abgeschirmter Faradaybecher - Detailzeichnung
- Abb. 3 Präparation der Pt(100)-Oberfläche; Augerspektren
- Abb. 4 Entfaltung eines Augerspektrums
- Abb. 5 Pt(100), reine Oberfläche, Struktur H (5 x 25)
- Abb. 6 (00)-Reflex Intensitätsspektren
- Abb. 7 (11)-Reflex Intensitätsspektren
- Abb. 8 Pt(100), reine Oberfläche, Struktur Q (1 x 1)
- Abb. 9 (00)-Reflex Intensitätsspektren beim Übergang
 $Q \rightarrow M \rightarrow H$
- Abb. 10 (11)-Reflex Intensitätsspektren beim Übergang
 $Q \rightarrow M \rightarrow H$
- Abb. 11 (11)-Reflex beim Abkühlen
- Abb. 12 (00)-Reflex nach kurzem Flash
- Abb. 13 Modell der reinen Pt(100)-Oberfläche
- Abb. 14 Augerspektren bei Cäsiumadsorption
- Abb. 15 (2 x 1) Cs Überstruktur auf Pt(100)
- Abb. 16 (22)-Reflex bei Cäsiumadsorption

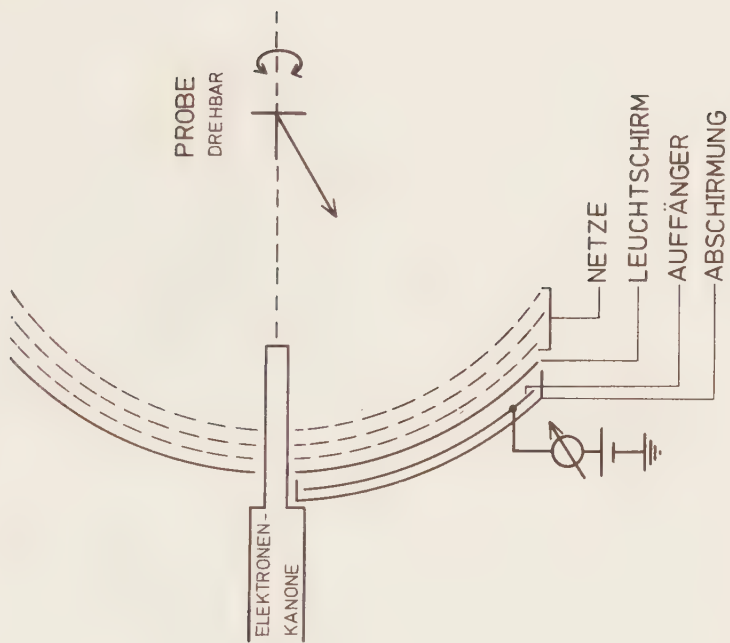
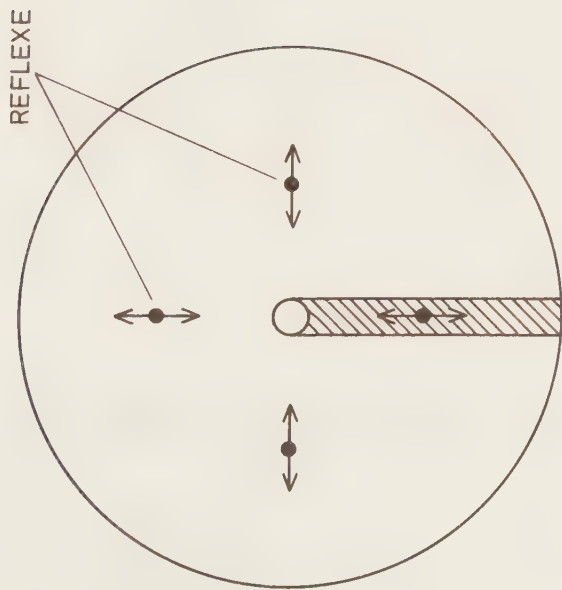
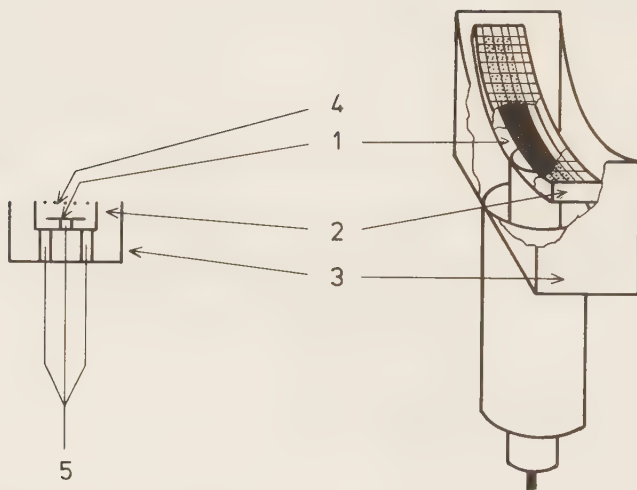


ABB. 1
PRINZIPIELLER AUFBAU DES
INTENSITÄTSMESS-SYSTEMS



- 1 AUFFÄNGERPLATTE
- 2 INNERE ABSCHIRMUNG
- 3 ÄUSSERE ABSCHIRMUNG
- 4 NETZ
- 5 ISOLIERUNG

ABB. 2
DOPPELT ABGESCHIRMTER FARADAYBECHER
DETAILZEICHNUNG



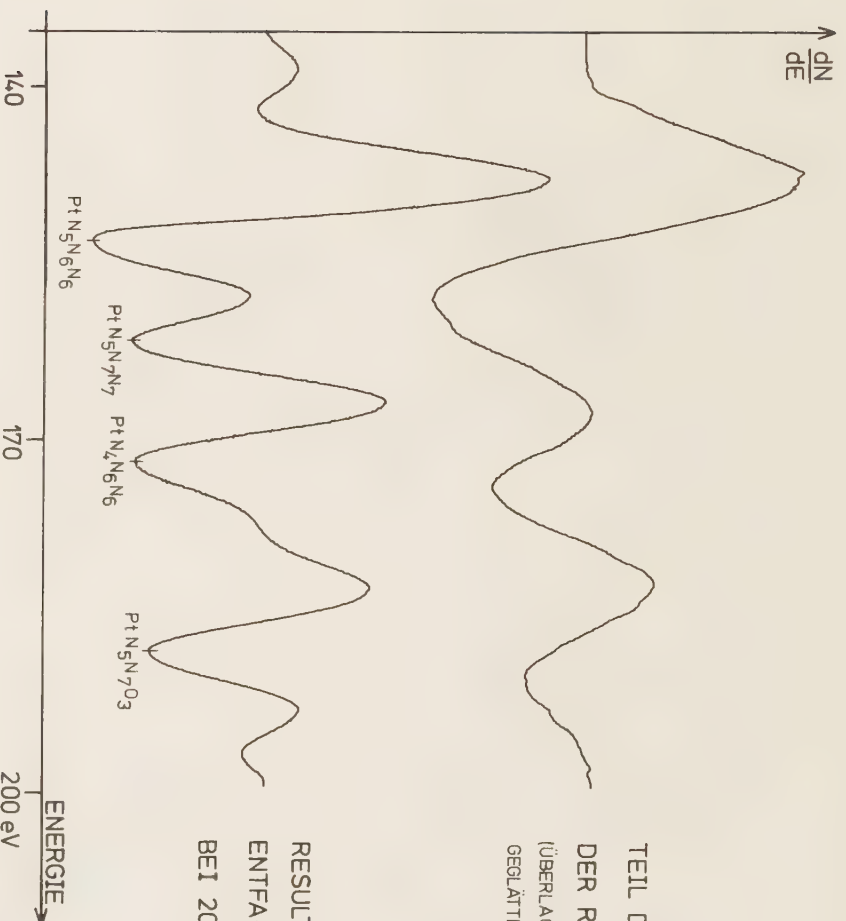
ABB. 3

PRÄPARATION DER Pt(100)-OBERFLÄCHE AUGERSPEKTREN

(ÜBERLAGERUNG VON JEWEILS 20 EINZELSPEKTREN

2 MAL GEGLÄTTET, ANREGUNGSENERGIE $E_0=1000\text{ eV}$)

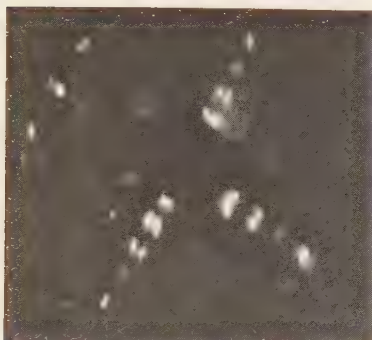
TEIL DES GEMESSENEN SPEKTRUMS
DER REINEN Pt(110) - OBERFLÄCHE
(ÜBERLAGERUNG VON 20 EINZELSPEKTREN, 4 MAL
GEGLÄTTET)



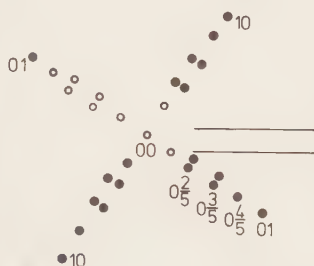
RESULTIERENDES SPEKTRUM NACH
ENTFALTUNG MIT DEM PRIMÄRPEAK
BEI 200 eV

ABB. 4 ENTFALTUNG EINES AUGERSPEKTRUMS

ABB. 5 Pt(100) REINE OBERFLÄCHE STRUKTUR H (5×25)

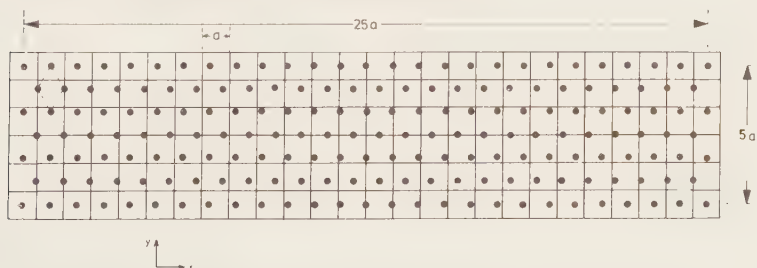
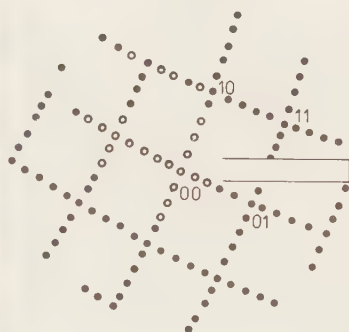


A) BEUGUNGSBILD 48eV



B) BEUGUNGSBILD 170eV

(LEICHTE VERZERRUNGEN DURCH RESTMAGNETFELD)



C) DARSTELLUNG DER (5×25) ÜBERSTRUKTUR IM ORTS-
RAUM AUS HEILMANN [13]. DER WINKEL DER HEXA-
GONALEN EINHEITSMASCHE BETRÄGT 60°, DIE ATOME
SIND IN x-UND y- RICHTUNG UM 3,8% KOMPRIMIERT.

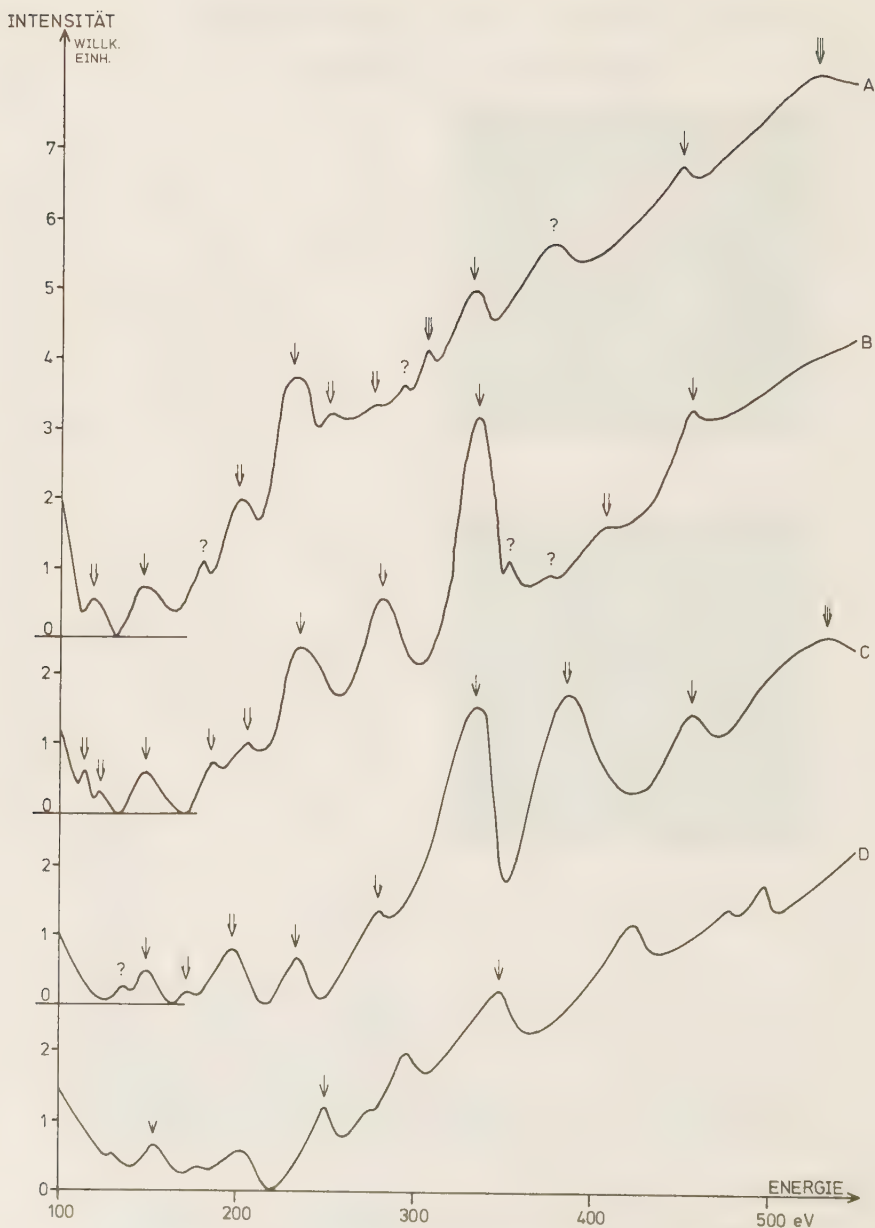


ABB.6 (00) - REFLEX INTENSITÄTSSPEKTREN

(BEI 300 K, EINFALLSWINKEL $\Phi = 7.5^\circ$, NICHT AUF PRIMÄRINTENSITÄT NORMIERT, KONSTANTER UNTERGRUND ABGEZOGEN) ↓ PRIM BRAGGPEAK, ↘ SEKUNDARPEAK, ↙ TERTIARPEAK)

A) REINE OBERFLÄCHE STRUKTUR H,

B) REINE OBERFLÄCHE STRUKTUR Q,

C) (2×1) -Cs-ÜBERSTRUKTUR,

D) (2×1) -Cs+SAUERSTOFF

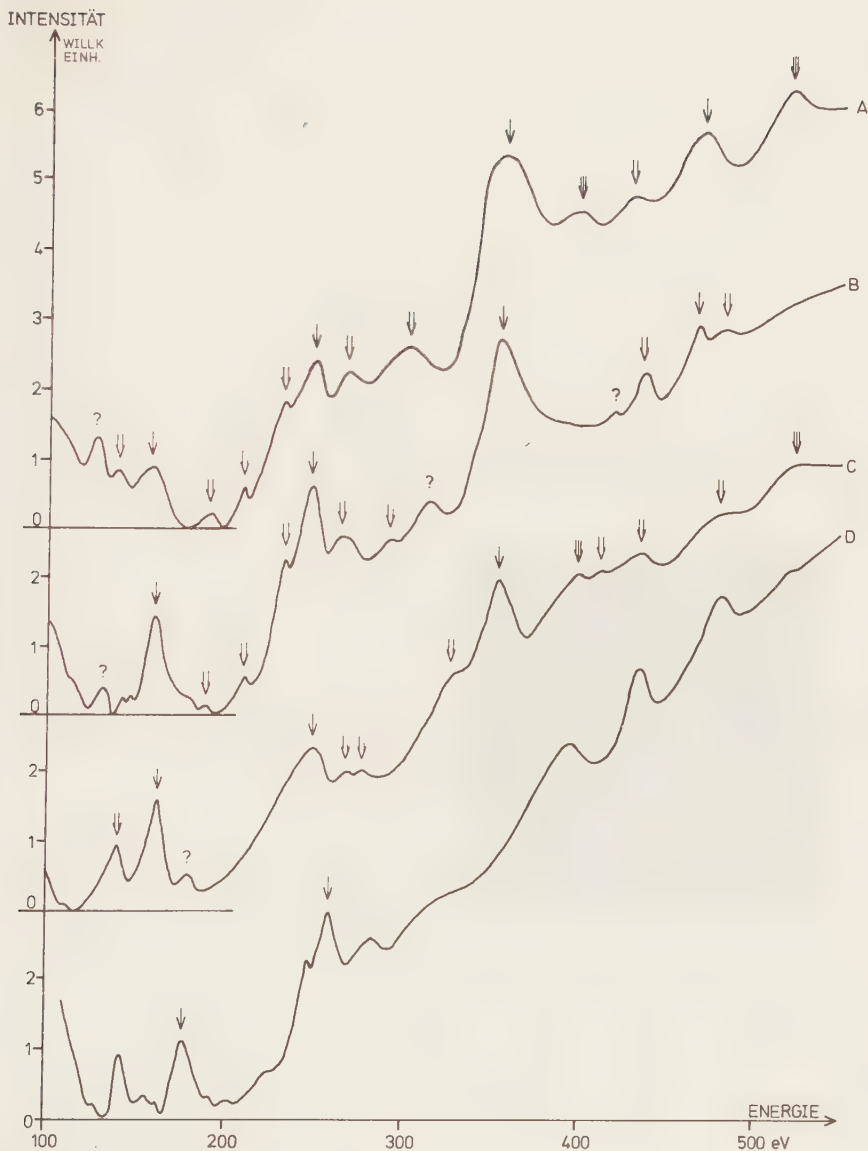


ABB.7 (11)-REFLEX INTENSITÄTSSPEKTREN

(BEI 300 K, SENKR. INZIDENZ $\vartheta=0^\circ$, NICHT AUF PRIMÄRINTENSITÄT NORMIERT, KONstanTER UNTERGRUND ABGEZOGEN, $\downarrow$... PRIM. BRAGGPEAK, $\Downarrow$... SEKUNDÄRPEAK, $?$... TERTIÄRPEAK)

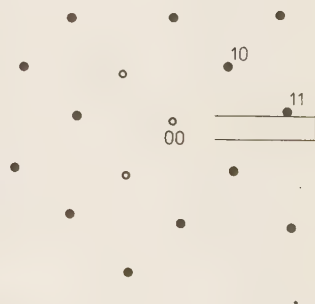
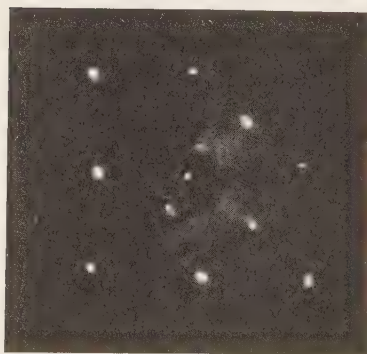
A) REINE OBERFLÄCHE STRUKTUR H,

B) REINE OBERFLÄCHE STRUKTUR Q,

C) (2×1) -Cs-ÜBERSTRUKTUR,

D) (2×1) -Cs+SAUERSTOFF

ABB.8 Pt(100) REINE OBERFLÄCHE
STRUKTUR Q (1×1)



BEUGUNGSBILD 171eV



ABB. 9 (00)-REFLEX INTENSITÄTSSPEKTREN BEIM ÜBERGANG Q $\rightarrow$ M $\rightarrow$ H
 (BEI 300 K, EINFALLSWINKEL $\vartheta = 7.5^\circ$, NICHT AUF PRIMÄRINTENSITÄT NORMIERT, KONstanTER
 UNTERGRUND ABGEZOGEN $\downarrow$... PRIM. BRAGGPEAK, $\downarrow\downarrow$... TERTIÄRPEAK)



ABB.11 (11)-REFLEX BEIM ABKÜHLEN
 (VON 500 K (KURVE 1) BIS 310 K (KURVE 23))
 Ψ... PRIM. BRAGGPEAK, Ψ... TERTIÄRPEAK)

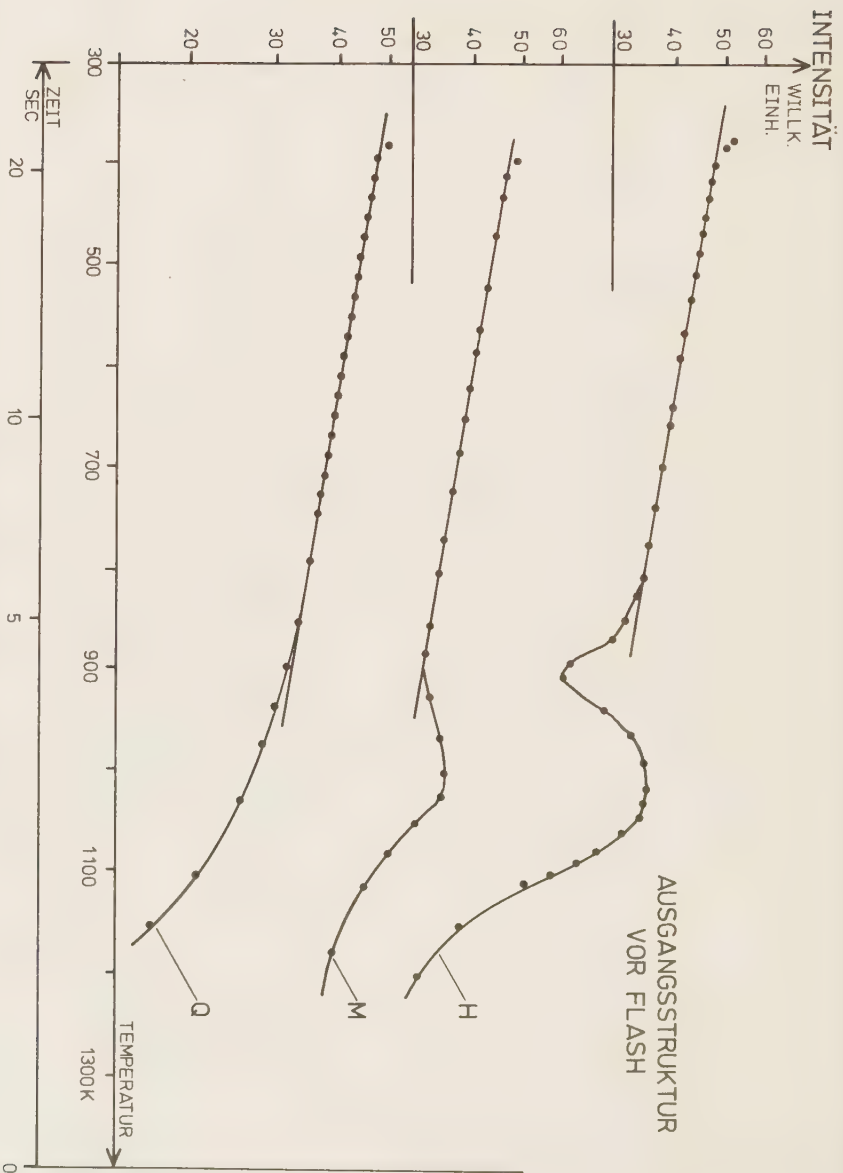


ABB. 12 (00) - REFLEX NACH KURZEM FLASH
(5 SEC 1400 K, $\theta = 7.5^\circ$, $E = 65$ eV)

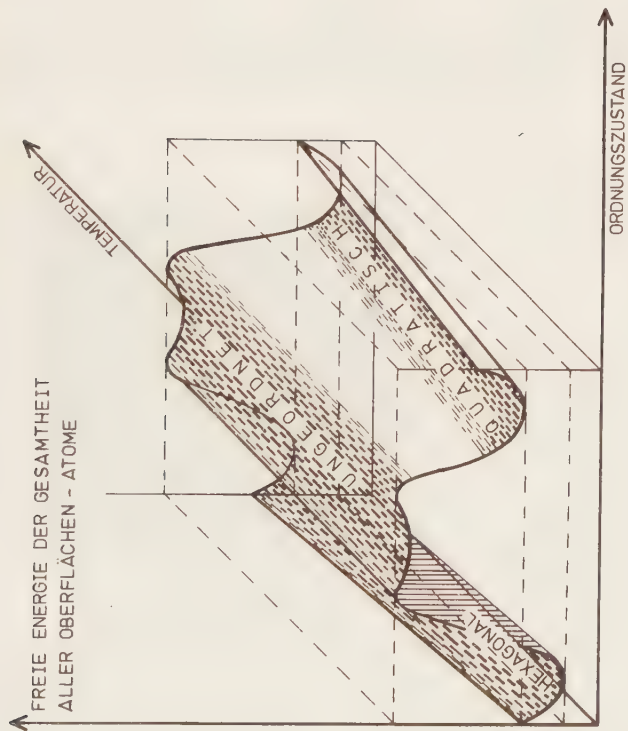


ABB. 13 MODELL DER REINEN Pt (100) - OBERFLÄCHE
(ENERGETISCHE LAGE DER MÖGLICHEN ORDNUNGSZUSTÄNDE)

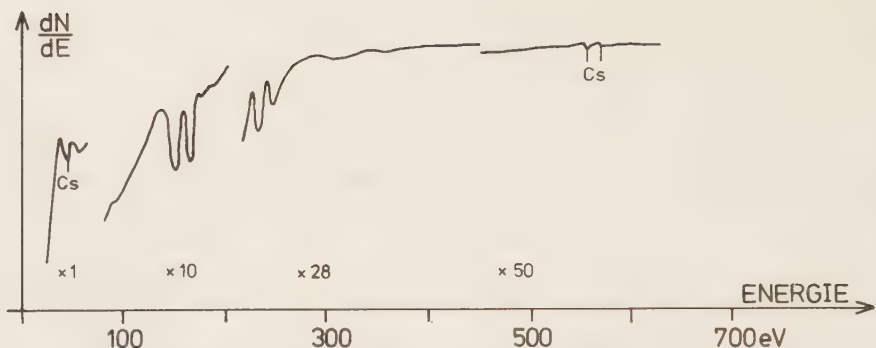


ABB.14 A) AUGERSPEKTRUM NACH BEDAMPFEN MIT CÄSIUM
(ÜBERLAGERUNG VON 10 EINZELSPEKTREN 2× GEGLÄTTET)

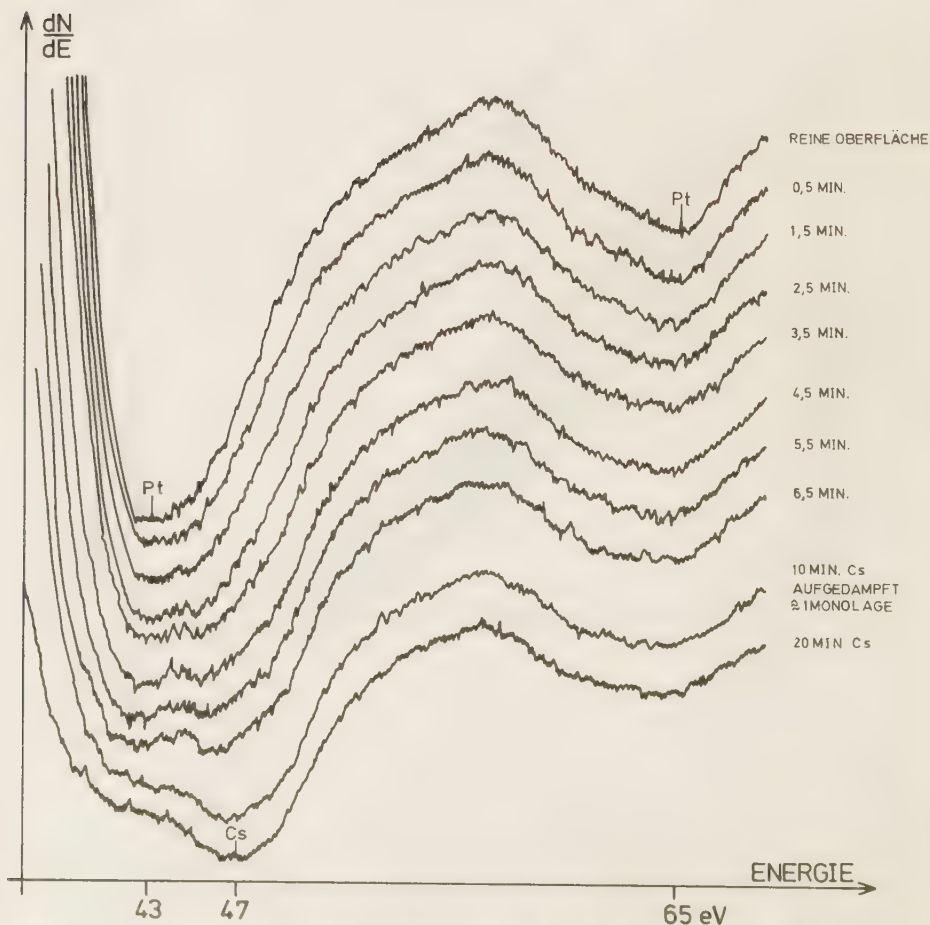


ABB.14 B) TEIL DES AUGERSPEKTRUMS BEIM BEDAMPFEN MIT Cs

ABB. 15 (2×1) Cs ÜBERSTRUKTUR AUF Pt(100)



BEUGUNGSBILD 169 eV

(LEICHTE VERZERRUNGEN DURCH RESTMAGNETFELD)

INTENSITÄT

WILLK.
EINH.

5

4

2

1

SAUBERER KRISTALL,
JE NACH
VORBEHANDLUNG
STRUKTUR Q, M, H

C_s WIRD AUFGEDÄMPFT
 $\rightarrow \lambda_{10} 14 / \text{cm}^2$
BEUGUNGSBILD ALLMÄHLICH
UNSCHARFER

C_s BEDECKTEN
KRISTALL STEHEN -
LASSEN, B. BILD
BLEIBT UNSCHARF

NACH STUFENWEISEM HEIZEN
AUF
350 400 450 500 550 K
B. BILD UNVERÄNDERT

NACH HEIZEN
AUF 600 K
(2x1) STRUKTUR

FLASH

JE NACH
ABKÜHLUNGSBEDINGUNGEN
STRUKTUR Q, M, H

ZEIT

MIN

20

18

16

14

12

10

8

6

4

2

0

ABB. 16 (22)-REFLEX BEI CÄSIUMADSORPTION

(9-15° E-100°V INTENSITÄT BEI RAUMTEMPERATUR)

Diese Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe begonnen und am Institut für Angewandte Physik (Festkörperphysik) der Universität Erlangen weitergeführt.

Für die Themenstellung zu dieser Arbeit und viele förderliche Anregungen danke ich in besonderem Maße Herrn Prof. Dr. K. Müller.

Mein Dank gilt auch allen Freunden und Kollegen, die durch Gespräche bewußt oder unbewußt diese Arbeit gefördert haben, besonders erwähnt seien die hilfreichen Diskussionen mit Herrn Dr. K. Heinz.

LEBENS LAUF

Name:	Waldecker, Gerd Georg Philipp
geb. am:	12. 6. 1946 in Erlangen
Eltern:	Ferdinand Waldecker und Frau Margarete, geb. Wagner
1953 - 1957	Volksschule in Karlsruhe
1957 - 1966	Helmholtzgyrnasium Karlsruhe
25. 2. 1966	Reifeprüfung
ab SS 1966	Physikstudium Universität (TH) Karlsruhe
8. 10. 1968	Diplom-Vorprüfung
7. 1. 1971	Diplom-Hauptprüfung
1. 2. 1971	Beginn der Doktorarbeit am Institut für Angewandte Physik (Universität Karlsruhe)
1. 6. 1972	wiss. Angestellter (Universität Karlsruhe)
1. 1. 1973	Verwalter einer wiss. Assistentenstelle (Universität Karlsruhe)
seit 1. 6. 1973	Verwalter einer wiss. Assistentenstelle (Universität Erlangen)

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990